रसायन विज्ञान

भाग 2

कक्षा 12 के लिए पाठ्यपुस्तक

लेखक

ए.के. बख्शी	के.एन. उपाध्याय
ए.के. सिंह	कृष्णा मिश्रा
ब्रह्म प्रकाश	एम.एल. धर
डी.वी.एस. जैन	आर.एन. राम
हरजीत सिंह	आर.डी. शुक्ल
आई.पी. अग्रवाल	एस.एस. कृष्णमूर्ति

संपादक

डी.वी.एस. जैन   एम.एल. धर   आर.डी. शुक्ल

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्

NATIONAL COUNCIL OF EDUCATIONAL RESEARCH AND TRAINING

प्राक्कथन

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद् पिछले चार दशकों से विद्यालयी स्तर पर विज्ञान और गणित शिक्षा की दिशा में गुणात्मक सुधार के लिए कार्य कर रही है। इसके लिए परिषद् ने एक निश्चित अवधि में पाठ्यक्रम तथा पाठ्यचर्या विकसित करने का उत्तरदायित्व लिया है। इस समय तक परिषद् अनेक अभिगमों पर आधारित पाठ्यपुस्तकों एवं अन्य संबंधित शैक्षणिक सामग्रियों की कई पीढ़ियों को विकसित करने का कार्य पूरा कर चुकी है। हर बार परिषद् की मुख्य सोच यही रही है कि राष्ट्रीय शिक्षा नीति का अनुपालन करते हुए कार्य किया जाए तथा विद्यालयी स्तर पर पाठ्यचर्या-नवीकरण प्रक्रिया के दौरान विभिन्न सामाजिक तथा शैक्षणिक मुद्दों पर विचार किया जाए। परिषद् द्वारा विकसित *विद्यालयी शिक्षा के लिए राष्ट्रीय पाठ्यचर्या की रूपरेखा – 2000* इन्हीं प्रयासों के अनुरूप है जिसने पाठ्यसामग्री तथा अन्य संबंधित शैक्षणिक सामग्रियों के सत्र-वार विकास की अनुशंसा भी की है। कक्षा 12 के लिए रसायन विज्ञान की इस पाठ्यपुस्तक में सत्र 4 को सम्मिलित किया गया है।

इस पुस्तक की प्रथम पांडुलिपि एक लेखन मंडल जिसमें परिषद् तथा देश के सुविख्यात शैक्षणिक तथा अनुसंधानिक संगठनों के विशेषज्ञ शामिल हैं, द्वारा विकसित की गई। इस पाठ्यपुस्तक के विकास के समय लेखन मंडल ने रसायन विज्ञान के चल रहे पाठ्यक्रम तथा पाठ्यपुस्तक के विषय में प्राप्त पुनर्निवेशन पर विचार किया। प्रस्तुत पुस्तक को विद्यार्थियों के लिए और अधिक प्रासंगिक तथा उपयोगी बनाने के लिए लेखन मंडल ने पिछले दशक में शैक्षणिक तथा विषयवस्तु में हुए समकालीन परिवर्तनों पर भी विचार किया। पांडुलिपि के प्रारूप की समीक्षा, विषय के अनुभवी शिक्षकों तथा विशेषज्ञों के एक समूह द्वारा एक समीक्षा कार्यगोष्ठी में की गई। इस समीक्षा कार्यगोष्ठी में प्राप्त हुए सुझावों पर लेखकों ने विचार करके पांडुलिपि के प्रारूप में उचित परिमार्जन किया। प्रकाशन से पूर्व विशेषज्ञों के एक समूह द्वारा पांडुलिपि का अंतिम संपादन किया गया।

मैं लेखन मंडल के अध्यक्ष एवं सदस्यों को उनके राष्ट्रीय स्तर पर शैक्षणिक योगदान के लिए धन्यवाद देता हूँ। कार्यगोष्ठी में भाग लेने वाले शिक्षकों एवं विषय-विशेषज्ञों से हमें अच्छे सुझाव प्राप्त हुए जिनसे प्रस्तुत पुस्तक के परिमार्जन में अपूर्व सहायता मिली। इनके इस योगदान के लिए मैं बहुत आभारी हूँ।

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद् इस पुस्तक के प्रयोक्ताओं द्वारा प्राप्त सुधारों हेतु सुझावों का स्वागत करेगी।

जगमोहन सिंह राजपूत
निदेशक
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्

नई दिल्ली
फरवरी 2003

गांधी जी का जंतर

तुम्हें एक जंतर देता हूँ। जब भी तुम्हें संदेह हो या तुम्हारा अहम् तुम पर हावी होने लगे, तो यह कसौटी आज़माओ :

जो सबसे गरीब और कमज़ोर आदमी तुमने देखा हो, उसकी शक्ल याद करो और अपने दिल से पूछो कि जो कदम उठाने का तुम विचार कर रहे हो, वह उस आदमी के लिए कितना उपयोगी होगा। क्या उससे उसे कुछ लाभ पहुँचेगा? क्या उससे वह अपने ही जीवन और भाग्य पर कुछ काबू रख सकेगा? यानी क्या उससे उन करोड़ों लोगों को स्वराज्य मिल सकेगा, जिनके पेट भूखे हैं और आत्मा अतृप्त है?

तब तुम देखोगे कि तुम्हारा संदेह मिट रहा है और अहम् समाप्त होता जा रहा है।

आमुख

कक्षा 12 की इस पाठ्यपुस्तक को पिछली कक्षा 11 की भाँति उसी रूपण और भावना से लिखा गया है। यह पाठ्यपुस्तक उच्चतर माध्यमिक स्तर पर न केवल हमारे विद्यालयों के लिए आवश्यक रसायन विज्ञान के पाठ्यक्रम को प्रस्तुत करती है बल्कि स्वःअध्ययन हेतु अथवा द्वितीयक स्तर पर रसायन विज्ञान की एक स्वतंत्र पाठ्यसामग्री भी प्रस्तुत करती है।

आधुनिक विज्ञान के अध्ययन में रसायन विज्ञान की एक महत्त्वपूर्ण भूमिका रही है। मानव एवं समाज का कल्याण किसी न किसी रूप में रसायन विज्ञान द्वारा घनिष्ठता से जुड़ा है तथा उस पर निर्भर है। रासायनिक सूचनाओं के अथाह भंडार का आधार परिश्रमपूर्वक किए गए प्रयोग हैं जिनकी व्याख्या अणुओं, उनकी संरचनाओं तथा अणुओं के बीच होने वाली अन्योन्य क्रियाओं के आधार पर की जाती है। इसलिए विषय तथ्यों एवं अवधारणाओं पर आधारित है और इस पुस्तक में हमने विषय को सरल एवं बोधगम्य ढंग से जहाँ तक संभव हुआ है, तथ्यों, अवधारणाओं तथा सिद्धांतों के सम्यक् रूप से एक साथ मिलाकर प्रस्तुत किया है। विषय को सुगमतापूर्वक पढ़ने, समझने तथा आत्मसात् करने के लिए प्रत्येक एकक में बहुत से उदाहरणों को उनके हल सहित प्रस्तुत किया गया है। पुस्तक के विभिन्न स्थानों पर बाक्सों में दी गई ज्ञानवर्धक सामग्री या तो विषय के विकास के संदर्भ में ऐतिहासिक घटना का उल्लेख करती है या सुविख्यात वैज्ञानिकों की जीवनी बताती है अथवा रसायन विज्ञान के क्षेत्र में हाल में ही घटित रोमांचक खोज़ों को प्रदर्शित करती है। पुस्तक को सरलता से समझने तथा देखने में सुंदर एवं सुखद अनुभव देने के लिए रंगीन चित्रों से सज़ाया गया है। बच्चे अपने विषय संबंधी ज्ञान की परीक्षा स्वयं लें, इसके लिए प्रत्येक एकक के अंत में अभ्यास प्रश्न दिए गए हैं। पाठ्यपुस्तक के अंत में अभ्यासों में दिए गए आवश्यकतानुसार संख्यात्मक समस्याओं के उत्तरों का परिशिष्ट भी दिया गया है।

पांडुलिपि के निर्माण, संशोधन तथा अंतिम रूप देने में लेखन मंडल के सदस्यों से प्राप्त सहयोग के लिए उन्हें धन्यवाद देने में मुझे प्रसन्नता हो रही है। सभी चित्रों के निर्माण का परिपेक्षण और पांडुलिपि को प्रकाशन योग्य बनाने के लिए समय-समय पर आने वाली सभी कठिनाइयों को देखने तथा उनके समाधान निकालने के लिए मैं प्रोफेसर आर.डी. शुक्ल, अध्यक्ष, विज्ञान एवं गणित शिक्षा विभाग का कृतज्ञ हूँ। मैं राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद् के निदेशक प्रोफेसर जगमोहन सिंह राजपूत का भी अत्यंत आभारी हूँ जिन्होंने पुस्तक की उत्पादन गुणवत्ता बढ़ाने के लिए हर तरह से अपना सहयोग दिया है।

यद्यपि पुस्तक के संकलन एवं संपादन में अत्यंत सावधानी बरती गई है, तथापि इसमें कुछ भूलें एवं त्रुटियाँ हो सकती हैं। पुस्तक का प्रयोग करने वालों के सुझावों एवं पुस्तक पढ़ने से प्राप्त अनुभवों को हमारे साथ बाँटने का स्वागत है। हमें आशा है कि पुस्तक, पढ़ने वालों की अपेक्षाओं की पूर्ति करेगी।

डी.वी.एस. जैन
अध्यक्ष
लेखन मंडल

नई दिल्ली
फरवरी 2003

भारत का संविधान

भाग 4क

नागरिकों के मूल कर्तव्य

अनुच्छेद 51क

मूल कर्तव्य - भारत के प्रत्येक नागरिक का यह कर्तव्य होगा कि वह -

(क) संविधान का पालन करे और उसके आदर्शों, संस्थाओं, राष्ट्रध्वज और राष्ट्रगान का आदर करे,

(ख) स्वतंत्रता के लिए हमारे राष्ट्रीय आंदोलन को प्रेरित करने वाले उच्च आदर्शों को हृदय में संजोए रखे और उनका पालन करे,

(ग) भारत की संप्रभुता, एकता और अखंडता की रक्षा करे और उसे अक्षुण्ण बनाए रखे,

(घ) देश की रक्षा करे और आह्वान किए जाने पर राष्ट्र की सेवा करे,

(ङ) भारत के सभी लोगों में समरसता और समान भ्रातृत्व की भावना का निर्माण करे जो धर्म, भाषा और प्रदेश या वर्ग पर आधारित सभी भेदभावों से परे हो, ऐसी प्रथाओं का त्याग करे जो महिलाओं के सम्मान के विरुद्ध हों,

(च) हमारी सामासिक संस्कृति की गौरवशाली परंपरा का महत्व समझे और उसका परिरक्षण करे,

(छ) प्राकृतिक पर्यावरण की, जिसके अंतर्गत वन, झील, नदी और वन्य जीव हैं, रक्षा करे और उसका संवर्धन करे तथा प्राणिमात्र के प्रति दयाभाव रखे,

(ज) वैज्ञानिक दृष्टिकोण, मानववाद और ज्ञानार्जन तथा सुधार की भावना का विकास करे,

(झ) सार्वजनिक संपत्ति को सुरक्षित रखे और हिंसा से दूर रहे, और

(ञ) व्यक्तिगत और सामूहिक गतिविधियों के सभी क्षेत्रों में उत्कर्ष की ओर बढ़ने का सतत् प्रयास करे, जिससे राष्ट्र निरंतर बढ़ते हुए प्रयत्न और उपलब्धि की नई ऊँचाइयों को छू सके।

लेखन मंडल

डी.वी.एस. जैन, एफ.एन.ए. **(अध्यक्ष)**
प्रोफेसर, रसायन विज्ञान विभाग
पंजाब विश्वविद्यालय, चंडीगढ़

एम.एल. धर
प्रोफेसर एवं *अध्यक्ष* (अवकाश प्राप्त)
रसायन विज्ञान विभाग
जम्मू विश्वविद्यालय, जम्मू

एस.एस. कृष्णमूर्ति
प्रोफेसर एवं *चेयरमैन*
केमिकल साइंस डिवीज़न
प्रोफेसर, इनॉर्गेनिक और फिजिकल रसायन विभाग
इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ साइंस, बैंगलूर

ए.के. बख्शी
प्रोफेसर, रसायन विज्ञान विभाग
दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

ए.के. सिंह
प्रोफेसर, रसायन विज्ञान विभाग
इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी
पवई, मुंबई

हरजीत सिंह, एफ.एन.ए.
प्रोफेसर, रसायन विज्ञान विभाग
गुरुनानक देव विश्वविद्यालय
अमृतसर

कृष्णा मिश्रा
प्रोफेसर, एमिरेटस वैज्ञानिक
रसायन विज्ञान विभाग
इलाहाबाद विश्वविद्यालय
इलाहाबाद

के.एन. उपाध्याय
अध्यक्ष (अवकाश प्राप्त)
रसायन विज्ञान विभाग
रामजस महाविद्यालय
दिल्ली विश्वविद्यालय
दिल्ली

आर.एन. राम
सहायक प्रोफेसर
रसायन विज्ञान विभाग
इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी
नई दिल्ली

एन.सी.ई.आर.टी. संकाय
विज्ञान एवं गणित शिक्षा विभाग

ब्रह्म प्रकाश, *प्रोफेसर*

आई.पी. अग्रवाल, *प्रोफेसर*

आर.डी. शुक्ल **(समन्वयक)**
प्रोफेसर एवं *अध्यक्ष*

हिंदी रूपांतर

वी.एन. पाठक
प्रोफेसर, रसायन विज्ञान विभाग
राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

आर.के. बंसल
प्रोफेसर, 4-जे.ए.-10, जवाहर नगर, जयपुर

सुनीता मल्होत्रा
रीडर, रसायन विज्ञान, स्कूल ऑफ साइंसेस
इंदिरा गांधी मुक्त विश्वविद्यालय, मैदान गढ़ी, नई दिल्ली

डॉ. बी.एल. दुबे
प्रोफेसर एवं *अध्यक्ष (सेवानिवृत)*
रसायन विज्ञान विभाग
गोरखपुर विश्वविद्यालय, गोरखपुर

नरेन्द्र नाथ
प्रोफेसर
बी-12, आवास विकास कालोनी
तिवारी पुर, गोरखपुर

संपादन

आर.डी. शुक्ल
प्रोफेसर एवं *अध्यक्ष*
विज्ञान एवं गणित शिक्षा विभाग
एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

आई.पी. अग्रवाल
प्रोफेसर
विज्ञान एवं गणित शिक्षा विभाग
एन.सी.ई.आर.टी., नई दिल्ली

पाठ्यपुस्तक समीक्षा कार्यगोष्ठी के सदस्य

सुखवीर सिंह
प्रवक्ता, रसायन विज्ञान
क्षेत्रीय शिक्षा संस्थान, अजमेर

रेणु पराशर
प्रवक्ता, रसायन विज्ञान विभाग
हंसराज महाविद्यालय
दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

डी.के. शर्मा
रीडर, रसायन विज्ञान विभाग
रामजस महाविद्यालय
दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

सुनीता मल्होत्रा
रीडर, रसायन विज्ञान
स्कूल ऑफ साइंसेस
इंदिरा गांधी मुक्त विश्वविद्यालय
मैदान गढ़ी, नई दिल्ली

वी.एन. पाठक
प्रोफेसर, रसायन विज्ञान विभाग
राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

आर.के. बंसल
प्रोफेसर
4-जे.ए.-10, जवाहर नगर, जयपुर

आर.एन. राम
सहायक प्रोफेसर, रसायन विज्ञान विभाग
इंडियन इंस्टीट्यूट ऑफ टैक्नोलॉजी, नई दिल्ली

के.एन. उपाध्याय
अध्यक्ष (अवकाश प्राप्त)
रसायन विज्ञान विभाग
रामजस महाविद्यालय
दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली

के.के. तिवारी
प्रोफेसर
मध्य प्रदेश मुक्त विश्वविद्यालय
जबलपुर

भरत सिंह
प्रोफेसर एवं *विभागाध्यक्ष*
रसायन विज्ञान विभाग
इलाहाबाद विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

राम आसरे सिंह
रीडर, रसायन विज्ञान विभाग
टी.डी.पी.जी. महाविद्यालय, जौनपुर

सुधाकर दुबे
रीडर, रसायन विज्ञान विभाग
एम.एस.पी.जी. महाविद्यालय, सहारनपुर

सी.एस. पांडे
प्रोफेसर (अवकाश प्राप्त)
रसायन विज्ञान विभाग
एच.पी. विश्वविद्यालय
समर हिल, शिमला

एम.एल. अग्रवाल
प्राचार्य, केंद्रीय विद्यालय
क्रमांक-6, जयपुर

डी.वी.एस. जैन
प्रोफेसर, रसायन विज्ञान विभाग
पंजाब विश्वविद्यालय, चंडीगढ़

एन.सी.ई.आर.टी. संकाय
विज्ञान एवं गणित शिक्षा विभाग
आर.डी. शुक्ल, *प्रोफेसर*
ब्रह्म प्रकाश, *प्रोफेसर*
आई.पी. अग्रवाल, *प्रोफेसर* **(समन्वयक)**

विषय-सूची

एकक 9

d-एवं *f*-ब्लॉक के तत्व
(THE *d*-AND *f*-BLOCK ELEMENTS)

"आयरन, कॉपर, सिल्वर और गोल्ड–सभी संक्रमण तत्व हैं जिन्होंने मानव सभ्यता के विकास में महत्त्वपूर्ण भूमिका अदा की है।"

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप :

- आवर्त सारणी में *d*- एवं *f*-ब्लॉक तत्वों के स्थानों की पुष्टि कर सकेंगे।
- *d*- एवं *f*-ब्लॉक के तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सीख सकेंगे।
- वर्गों की प्रवृत्ति के संदर्भ में संक्रमण तत्वों के सामान्य गुणों की जानकारी प्राप्त कर सकेंगे।
- आयरन, कॉपर, जिंक तथा मर्करी की उपस्थिति एवं निष्कर्षण को जान पाएँगे।
- सिल्वर एवं मर्करी के हैलाइडों तथा $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $CuSO_4$, $AgNO_3$ के बनाने की विधियों एवं गुणों के बारे में तथा फोटोग्राफी के रसायन का वर्णन कर सकेंगे।
- *f*-ब्लॉक के तत्वों (लैंथेन्वायड्स एवं एक्टीन्वायड्स) के गुणों का वर्णन कर सकेंगे।

d- एवं f- ब्लॉक के तत्व (The *d*- and *f*- block Elements)

सामान्य रूप से *d*- एवं *f*-ब्लॉक के तत्व क्रमशः संक्रमण (Transition) एवं आंतरिक संक्रमण (Inner Transition) तत्वों के नाम से जाने जाते हैं।

तीन श्रेणियाँ : (i) Sc से Zn, (ii) Y से Cd तथा (iii) La से Hg (Ce से Lu तक के तत्वों को छोड़कर) संक्रमण तत्वों की तीन श्रेणियों की रचना करती हैं, जबकि लैंथेन्वायड्स एवं एक्टीन्वायड्स आंतरिक संक्रमण तत्वों से संबद्ध हैं।

मुख्य वर्गों के तत्वों से अलग संक्रमण एवं आंतरिक संक्रमण तत्वों के *d*- तथा *f*- ऑर्बिटलों की आंशिक रूप से पूर्ति ही इन तत्वों एवं इनके यौगिकों के अध्ययन का आधार बनता है। फिर भी मुख्य वर्गों के तत्वों में प्रयुक्त सामान्य संयोजी सिद्धांत इन तत्वों के लिए भी लागू होते हैं।

संक्रमण तत्वों में बहुमूल्य तत्व जैसा कि सिल्वर, गोल्ड, प्लेटिनम एवं औद्योगिक महत्त्व की धातुएँ जैसे कि आयरन, कॉपर एवं टाइटेनियम सम्मिलित हैं।

प्रस्तुत एकक में सर्वप्रथम *d*-ब्लॉक के तत्वों के सामान्य गुणों की चर्चा की जाएगी। इसके अतिरिक्त प्रथम संक्रमण श्रेणी (3*d*) के तत्वों के गुणों में पाई जाने वाली प्रवृत्ति उनकी उपस्थिति तथा कुछ सामान्य संक्रमण धातुओं के निष्कर्षण एवं कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिकों के बनाने की विधियों एवं गुणों की भी विवेचना की जाएगी। तत्पश्चात् आंतरिक संक्रमण तत्वों के रसायन में कुछ महत्त्वपूर्ण पहलुओं पर भी विचार किया जाएगा।

संक्रमण तत्व (*d*-ब्लॉक)
[The Transition Elements (*d*-block)]

9.1 आवर्त सारणी में स्थान (Position in the Periodic Table)

आवर्त सारणी के *s*- तथा *p*-ब्लॉकों के मध्य का अधिकांश भाग संक्रमण तत्वों द्वारा धारण किया गया है। यथार्थ में "संक्रमण"

नाम इन तत्वों के s- तथा p-ब्लॉक तत्वों के बीच स्थित होने के कारण दिया गया है। d इलेक्ट्रॉनों के प्रवेश के आधार पर इन तत्वों के उपांतिम कोश (penultimate shell) में इलेक्ट्रॉनों का विस्तार आठ से अट्ठारह तक हो जाता है। ये तत्व $3d$, $4d$, एवं $5d$ ऑर्बिटलों की इलेक्ट्रॉनों द्वारा पूर्ति के आधार पर तीन पूर्ण संक्रमण श्रेणियों की रचना करते हैं। चतुर्थ श्रेणी जो कि $6d$ ऑर्बिटलों के भरने के साथ आरंभ होती है, अपूर्ण है। संक्रमण श्रेणी की ये श्रेणियाँ सारणी 9.1 में दर्शाई गई हैं।

9.2 संक्रमण तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Electronic Configurations of the Transition Elements)

सामान्य रूप से संक्रमण तत्वों का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $(n-1)\ d^{1-10}\ n\ s^{1-2}$ है। $(n-1)$ आंतरिक कोश को इंगित करता है, जिसके d ऑर्बिटल में इलेक्ट्रॉन एक से दस तक प्रवेश कर सकते हैं। n बाह्यतम कोश को इंगित करता है, जिसके s ऑर्बिटल में इलेक्ट्रॉनों की संख्या एक या दो हो सकती है (कक्षा XI, एकक 3)। उल्लेखनीय है कि इस प्रकार के व्यापकीकरण के बहुत से अपवाद हैं जिसका कारण है कि $(n-1)d$ ऑर्बिटल तथा ns ऑर्बिटल की ऊर्जाओं में बहुत कम अंतर पाया जाता है। पुनश्चः अर्द्ध एवं पूर्ण पूरित ऑर्बिटलों का स्थायित्व अपेक्षाकृत अधिक होता है, जिसका परिणाम संक्रमण तत्वों के $3d$ श्रेणी के Cr, Mn, Cu तथा Zn तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों में प्रतिबिंबित होता है। संक्रमण तत्वों के बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों को सारणी 9.1 में दिया गया है।

जिंक, कैडमियम तथा मर्करी, संक्रमण तत्वों की तीन श्रेणियों के अंतिम सदस्य हैं। इनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के सामान्य सूत्र $(n-1)d^{10}n\ s^2$ द्वारा प्रदर्शित किए जाते हैं। इन तत्वों के d-ऑर्बिटल तलस्थ अवस्थाओं तथा सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाओं में पूर्ण रूप से भरे होते हैं। अतः इन तत्वों की गणना सामान्यतः संक्रमण तत्वों के साथ नहीं की जाती है।

आंशिक रूप से भरे d-ऑर्बिटल वाले संक्रमण तत्वों द्वारा कुछ अभिलाक्षणिक गुण प्रदर्शित किए जाते हैं। उदाहरणार्थ, संक्रमण तत्व विभिन्न प्रकार की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करते हैं। ये रंगीन आयन बनाते हैं तथा विभिन्न ऋणायनों एवं उदासीन अणुओं के साथ संकर यौगिक बनाने की प्रवृत्ति रखते हैं। संक्रमण धातुओं तथा उनके यौगिकों में उत्प्रेरण गुण पाए जाते हैं। संक्रमण तत्वों में से अधिकांश तत्व अनुचुंबकीय (paramagnetic) स्वभाव दर्शाते हैं। मुख्य वर्गों के तत्वों की तुलना में संक्रमण तत्वों में क्षैतिज समानताएँ अधिक देखने को मिलती हैं। यद्यपि कुछ वर्गों में समानताएँ भी उपस्थित हैं। सर्वप्रथम संक्रमण तत्वों के सामान्य लक्षणों एवं क्षैतिज समानताओं के बारे में अध्ययन किया जाएगा। तत्पश्चात् इन तत्वों के कुछ वर्ग समानताओं की भी चर्चा की जाएगी।

सारणी 9.1 : संक्रमण तत्वों के बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (तलस्थ अवस्था में)

	प्रथम श्रेणी									
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
	द्वितीय श्रेणी									
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Z	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
5s	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4d	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10
	तृतीय श्रेणी									
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Z	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
6s	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
5d	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10
	चतुर्थ श्रेणी									
	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub
Z	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112

उदाहरण 9.1

किस आधार पर यह सुनिश्चित किया जा सकता है कि स्कैंडियम ($Z = 21$) एक संक्रमण तत्व है जबकि जिंक ($Z = 30$) संक्रमण तत्व नहीं है?

हल

स्कैंडियम $3d^1$ के $3d$ ऑर्बिटल अपूर्ण हैं जबकि जिंक ($3d^{10}$) के $3d$ ऑर्बिटल पूर्ण हैं। इस आधार पर हम स्कैंडियम को संक्रमण तत्व के श्रेणी में रखते हैं तथा जिंक एक संक्रमणेत्तर तत्व (non-transition element) माना जाता है।

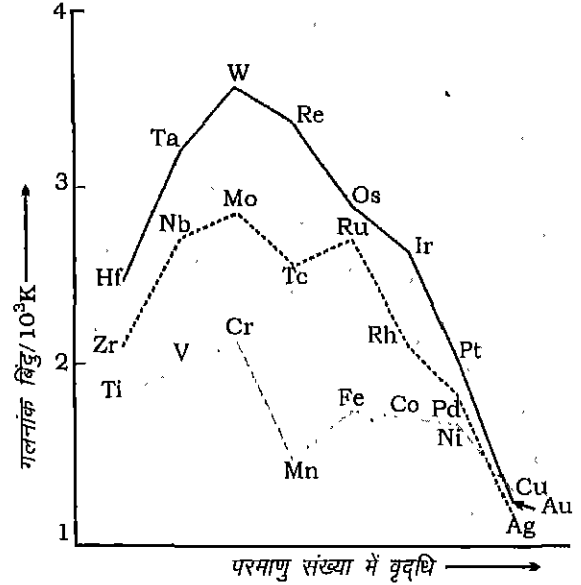
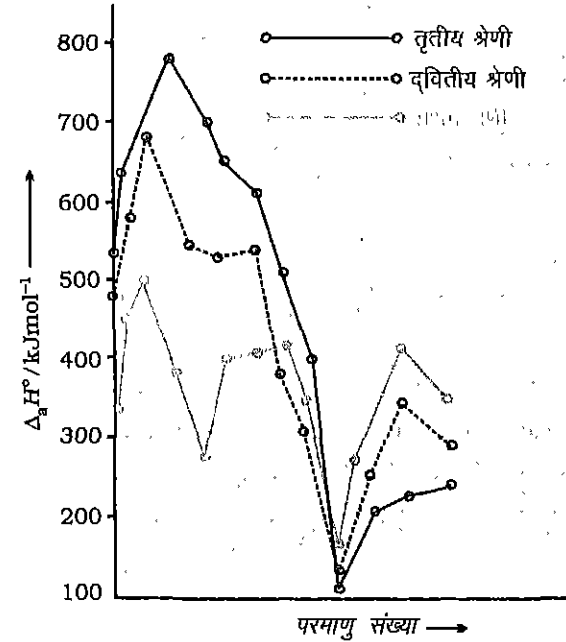
9.3 संक्रमण तत्वों के गुण (Properties of Transition Elements)

9.3.1 भौतिक गुण (Physical Properties)

मर्करी को छोड़कर जो कि कक्ष ताप पर द्रव है, लगभग सभी संक्रमण तत्व प्रारूपिक धात्विक गुण जैसा कि उच्च तनन-सामर्थ्य (tensile strength), तन्यता (ductility) वर्धनीयता (malleability), उच्च तापीय चालकता, विद्युत् चालकता एवं धात्विक चमक दर्शाते हैं। अन्य संक्रमण धातुओं की प्रारूपी धात्विक संरचनाएँ हैं।

संक्रमण धातुओं के गलनांक तथा क्वथनांक उच्च होते हैं। चित्र 9.1 में $3d$, $4d$, तथा $5d$ श्रेणी वाले संक्रमण तत्वों के गलनांक दिए गए हैं। उच्च गलनांक का कारण, प्रबल अंतरापरमाणुक बंधन है, जिसमें ns तथा $(n\text{-}1)\,d$ दोनों ऑर्बिटलों के इलेक्ट्रॉनों की भागीदारी होती है। किसी भी संक्रमण श्रेणी में धातुओं के गलनांक d^6 पर अधिकतम हो जाते हैं परंतु Mn तथा Tc के गलनांकों में असंगतियाँ हैं जिसके कारण बढ़ते हुए परमाणु क्रमांकों के साथ गलनांकों में नियमित रूप से गिरावट आती है।

जिंक, कैडमियम तथा मर्करी तत्वों में अपवादों के साथ संक्रमण तत्व अति कठोर तथा अल्प वाष्पशील हैं। ये उच्च कणन एंथैल्पी (enthalpy of atomisation) दर्शाते हैं। प्रत्येक श्रेणी के मध्य में उच्च कणन एंथैल्पी का उच्चिष्ठ मान इस तथ्य को दर्शाता है कि प्रबल अंतरापरमाणुक अन्योन्यक्रिया (interatomic interaction) के लिए प्रति d-ऑर्बिटल एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन विशेष रूप से अनुकूल है। सामान्यतः संयोजी इलेक्ट्रॉनों की संख्या जितनी अधिक होगी उतना ही परिणामी बंधन प्रबल होगा। चूँकि धातुओं के मानक इलेक्ट्रोड विभव के निर्धारण में कणन एंथैल्पी एक महत्त्वपूर्ण कारक है, अतः उच्चतम कणन एंथैल्पी (अधिकतम क्वथनांक) वाले धातुओं की प्रवृत्ति उत्कृष्ट धातुओं की ओर होती है।

चित्र 9.2 के आधार पर जो एक अन्य रोचक निष्कर्ष निकाला जा सकता है वह यह है कि प्रथम $3d$ संक्रमण श्रेणी के संगत

चित्र 9.1 संक्रमण तत्वों के गलनांक

चित्र 9.2 संक्रमण तत्वों की कणन एंथैल्पी

तत्वों की तुलना में $4d$ श्रेणी तथा $5d$ श्रेणी के तत्वों के कणन एंथैल्पी के मान अधिक होते हैं। इस प्रकार इन तत्वों के यौगिकों के बीच धातु-धातु आबंधों के बनने का यह एक महत्त्वपूर्ण कारक है।

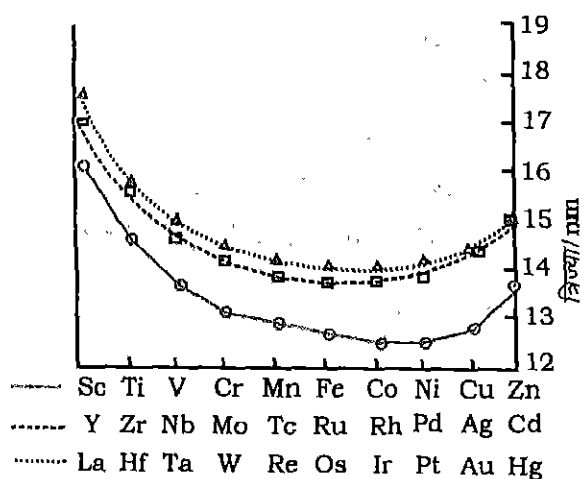
धात्विक त्रिज्याओं में कमी तथा परमाणु द्रव्यमानों में वृद्धि का संयुक्त प्रभाव संक्रमण तत्वों के घनत्वों में वृद्धि

सारणी 9.2 : प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास एवं कुछ अन्य गुण

तत्व		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
परमाणु क्रमांक		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास											
	M	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
	M^+	$3d^14s^1$	$3d^24s^1$	$3d^34s^1$	$3d^5$	$3d^54s^1$	$3d^64s^1$	$3d^74s^1$	$3d^84s^1$	$3d^{10}$	$3d^{10}4s^1$
	M^{2+}	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
	M^{3+}	[Ar]	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$
कणन एंथैल्पी/kJ mol^{-1}											
		326	473	575	397	281	416	425	430	339	126
आयनन एंथैल्पी/ kJ mol^{-1}											
	I	631	656	650	653	717	762	758	736	745	906
	II	1235	1309	1414	1592	1509	1561	1644	1752	1958	1734
	III	2393	2657	2833	2990	3260	2962	3243	3402	3556	3829
	M	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137
त्रिज्या/pm	M^{2+}	–	–	79	82	82	77	74	70	73	75
	M^{3+}	73	67	64	62	65	65	61	60	–	–
$E^\ominus$/V											
	M^{2+}/M	–	–	−1.18	−0.90	−1.18	−0.44	−0.28	−0.25	+0.34	−0.76
	M^{3+}/M^{2+}	–	–	−0.26	−0.41	+1.57	+0.77	+1.97	–	–	–
घनत्व/g cm^{-3}		3.43	4.1	6.07	7.19	7.21	7.8	8.7	8.9	8.9	7.1

का कारण है। इस प्रकार टाइटेनियम से कॉपर तथा घनत्व में हुई वृद्धि को सारणी 9.2 में देखा जा सकता है।

9.3.2 परमाण्वीय एवं आयनिक साइजों में परिवर्तन (Variations in Atomic and Ionic Sizes)

सामान्यतः संक्रमण श्रेणी में बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ समान आवेश वाले आयनों की त्रिज्याओं में उत्तरोत्तर ह्रास होता है। इसका कारण यह है कि प्रत्येक बार जब अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन d-ऑर्बिटल में प्रवेश करता है तो नाभिकीय आवेश में एक की वृद्धि हो जाती है। d इलेक्ट्रॉन का परीक्षण प्रभाव (screening effect) कम होता है, जिसके फलस्वरूप नाभिकीय आवेश तथा बाह्यतम इलेक्ट्रॉन के बीच स्थिर वैद्युत आकर्षण में वृद्धि होती है जो कि आयनिक त्रिज्या के मान को घटा देती है। इसी प्रकार का ह्रास परमाणु त्रिज्याओं में भी पाया जाता है। किसी एक संक्रमण श्रेणी में त्रिज्याओं के मानों में यह परिवर्तन बहुत थोड़ा होता है। एक रोचक तथ्य प्रकाश में तब आता है जब कि किसी विशेष संक्रमण श्रेणी के तत्वों की साइज की तुलना, दूसरी श्रेणी के संगत तत्वों के साइज से की जाती है। चित्र 9.3 के आँकड़ों से स्पष्ट है कि

चित्र 9.3 संक्रमण तत्वों की परमाण्वीय त्रिज्याएँ

प्रथम संक्रमण श्रेणी ($3d$) के तत्वों की तुलना में द्वितीय संक्रमण श्रेणी ($4d$) के संगत तत्वों का साइज बड़ा है परंतु तृतीय संक्रमण श्रेणी ($5d$) के तत्वों की त्रिज्याएँ लगभग वही हैं जो कि द्वितीय संक्रमण श्रेणी ($4d$) के संगत तत्वों की हैं।

यह परिघटना $4f$- ऑर्बिटलों के हस्तक्षेप से संबद्ध है जिसमें इलेक्ट्रॉनों की आपूर्ति, $5d$- श्रेणी के तत्वों के इलेक्ट्रॉन प्रवेश करने के पहले ही हो जाती है। $5d$- ऑर्बिटल के पूर्व $4f$- ऑर्बिटल में इलेक्ट्रॉनों की आपूर्ति परमाण्वीय त्रिज्याओं में नियमित रूप से ह्रास का कारण बन जाती है जो कि **लैंथेनॉयड संकुचन (Lanthanoid Contraction)** कहलाती है।

लैंथेनॉयड संकुचन आवश्यक रूप से बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ परमाणवीय साइज में हुई संभावित वृद्धि की क्षतिपूर्ति करता है। लैंथेनॉयड संकुचन के समग्र प्रभाव के कारण द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों की त्रिज्याएँ समान हो जाती हैं (उदाहरण Zr, 160 pm तथा Hf, 159 pm) तथा साथ ही साथ ये तत्व लगभग समान भौतिक एवं रासायनिक गुण प्रदर्शित करते हैं।

9.3.3 आयनन एंथैल्पी (Ionisation Enthalpies)

बढ़ते हुए नाभिकीय आवेश के संगत आंतरिक d- ऑर्बिटलों के भरने के साथ श्रेणी में बाएँ से दाहिनी ओर बढ़ने पर संक्रमण श्रेणी के तत्वों की आयनन एंथैल्पी में वृद्धि होती है। यद्यपि इस वृद्धि में बहुत कम परिवर्तन पाया जाता है। सारणी 9.2 में प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के प्रथम तीन आयनन एंथैल्पी के मान दिए गए हैं। इन मानों के आधार पर स्पष्ट है कि यद्यपि प्रथम आयनन एंथैल्पी के मानों में सामान्यतः वृद्धि पाई जाती है परंतु द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी में उत्तरोत्तर तत्वों के द्वितीय एवं तृतीय आयनन एंथैल्पी के मानों में हुई वृद्धि का परिमाण प्रथम आयनन एंथैल्पी के समान नहीं है यद्यपि प्रथम आयनन एंथैल्पी की तरह द्वितीय आयनन एंथैल्पी में समान प्रवृत्ति पाई जाती है जिसके कारण परमाणु क्रमांक के बढ़ने के साथ-साथ आयनन एंथैल्पी में एक समवृद्धि देखने को मिलती है। इस संदर्भ में क्रोमियम एवं कॉपर अपवाद हैं जिसके आयनन एंथैल्पी के मान उनके निकटवर्ती तत्वों के आयनन एंथैल्पी के मानों की तुलना में विशेष रूप से अधिक हैं। ये अपवाद, क्रोमियम तथा कॉपर के अर्धपूरित तथा पूर्ण पूरित d-ऑर्बिटलों के अतिरिक्त स्थायित्व के कारण है। तीसरे आयनन एंथैल्पी के मान अधिक उच्च हैं एवं Mn^{2+} तथा Fe^{2+} के मानों में स्पष्ट रूप से अंतराल है। कॉपर, निकैल तथा जिंक के तृतीय आयनन एंथैल्पी के उच्च मानों से स्पष्ट है कि इन तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्था दो से अधिक क्यों नहीं होती है।

यद्यपि आयनन एंथैल्पी के आधार पर संबंधित तत्वों के ऑक्सीकरण अवस्थाओं के आपेक्षिक स्थायित्व को एक दिशानिर्देश मिलता है परंतु यह एक जटिल प्रश्न है जिसका तत्काल व्यापकीकरण नहीं किया जा सकता है।

उदाहरण 9.2

क्या कारण है कि संक्रमण तत्वों के कणन एंथैल्पी के मान उच्च होते हैं?

हल

संक्रमण तत्वों के परमाणुओं में अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या होने के कारण इनमें अंतरापरमाणुक अन्योन्यक्रिया प्रबल होती है जिसके कारण इनके परमाणुओं के बीच प्रबल बंध स्थापित हो जाता है।

9.3.4 ऑक्सीकरण अवस्थाएँ (Oxidation States)

संक्रमण तत्वों के विशिष्ट लक्षणों में से एक लक्षण इन तत्वों द्वारा अपने यौगिकों में परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शाना है। सारणी 9.3 में प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों की सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाओं को सूचीबद्ध किया गया है।

सारणी 9.3 : प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ (अति सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाओं को मोटे रंगीन टाइप में दिखाया गया है)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+1	
								+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3		
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
		+5	+5	+5					
			+6	+6	+6				
				+7					

अत्यधिक संख्या में ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शाने वाले तत्व संक्रमण श्रेणी के मध्य में या इसके निकट स्थित हैं। उदाहरणार्थ, मैंग्नीज अपने यौगिकों में +2 से +7 तक की ऑक्सीकरण अवस्थाओं में पाया जाता है। श्रेणी के दोनों किनारों पर ऑक्सीकरण अवस्थाओं की संख्या कम पाई जाती है। इसका कारण तत्वों द्वारा (Sc, Ti) कम इलेक्ट्रॉनों का परित्याग या साझेदारी अथवा तत्वों द्वारा अधिक d इलेक्ट्रॉनों का परित्याग या साझेदारी (परिमाणतः भागीदारी के लिए कम ऑर्बिटलों का होना) (Cu, Zn) है। इस प्रकार प्रथम श्रेणी के आरंभ में स्कैंडियम(II) अज्ञात है। Ti(II) या Ti(III) की तुलना में Ti(IV) अधिक स्थायी है। श्रेणी के दूसरे छोर पर जिंक की एकमात्र ऑक्सीकरण संख्या +2 है (d इलेक्ट्रॉनों की भागीदारी नहीं है)। सामान्य स्थायित्व वाले अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्थाओं की संख्या मैंग्नीज तक s तथा d उपकोशों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के योग के बराबर है ($Ti^{IV}O_2$, $V^{V}O_2^{+}$, $Cr^{VI}O_4^{2-}$, $Mn^{VII}O_4^{-}$)। इसके पश्चात् तत्वों के उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाओं के स्थायित्व में आकस्मिक कमी आ जाती है जैसे कि $Fe^{II,III}$, $Co^{II,III}$, Ni^{II}, $Cu^{I,II}$ तथा Zn^{II}।

परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाएँ, संक्रमण तत्वों के अभिलक्षणों में से एक लक्षण है। परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाओं का कारण अपूर्ण d-ऑर्बिटलों में इलेक्ट्रॉनों का इस प्रकार का प्रवेश होना है जिससे कि तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्थाओं में एक का अंतर हो जाता है। उदाहरणार्थ V^{II}, V^{III}, V^{IV}, V^{V}। उल्लेखनीय है कि संक्रमणेत्तर तत्वों (non-transition elements) में तत्वों के विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में सामान्यतः दो का अंतर पाया जाता है।

9.3.5 रासायनिक क्रियाशीलता एवं $E^{\ominus}$ मान (Chemical Reactivity and $E^{\ominus}$ Values)

संक्रमण तत्वों की रासायनिक क्रियाशीलता में विस्तृत परिवर्तन देखने को मिलता है। बहुत-सी धातुएँ विशेष रूप से विद्युत्धनीय हैं तथा खनिज अम्लों में विलेय हैं जबकि कुछ 'उत्कृष्ट' धातुएँ हैं जो कि साधारण अम्लों द्वारा प्रभावित नहीं होती हैं।

कॉपर धातु को छोड़कर प्रथम श्रेणी के तत्व अपेक्षाकृत अधिक क्रियाशील होते हैं जो 1M, H^+ आयनों द्वारा ऑक्सीकृत हो जाते हैं यद्यपि इन धातुओं की ऑक्सीकारकों (जैसे कि हाइड्रोजन आयन (H^+) से क्रिया करने की क्षमता में वास्तविकता में कभी-कभी कमी आ जाती है। उदाहरणार्थ, कक्ष ताप पर टाइटेनियम एवं वैनेडियम तनु ऑक्सीकारक अम्लों के प्रति निष्क्रिय हैं। श्रेणी में M^{2+}/M के $E^{\ominus}$ के मान (सारणी 9.2), धातुओं द्वारा द्विसंयोजी धनायनों के बनाने की घटती हुई प्रवृत्ति को दर्शाते हैं। $E^{\ominus}$ मानों के प्रति कम ऋणात्मक मानों की सामान्य प्रवृत्ति धातुओं के प्रथम एवं द्वितीय आयनन एंथैल्पी के योग में सामान्य वृद्धि से संबंधित है। यह एक रोचक तथ्य है कि संभावित सामान्य प्रवृत्ति की अपेक्षा Mn, Ni, तथा Zn के $E^{\ominus}$ के मान अधिक ऋणात्मक हैं। जबकि अर्ध पूरित d उपकोश Mn^{2+} के d^5 का स्थायित्व तथा पूर्ण पूरित d उपकोश (Zn^{2+} में d^{10}) का स्थायित्व इनके $E^{\ominus}$ के मानों से संबंधित है जबकि निकैल के लिए इसके $E^{\ominus}$ का मान इसकी जलयोजन एंथैल्पी के उच्चतम ऋणात्मक मान से संबंधित है।

M^{3+}/M^{2+} रेडॉक्स युग्म (सारणी 9.2) से स्पष्ट है कि Mn^{3+} तथा Co^{3+} आयन जलीय विलयन में प्रबलतम ऑक्सीकारक का कार्य करते हैं। Ti^{2+}, V^{2+} तथा Cr^{2+} आयन प्रबल अपचायक हैं तथा तनु अम्ल से हाइड्रोजन गैस मुक्त करते हैं। उदाहरणार्थ,

$$2\,Cr^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq) \rightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + H_2(g)$$

9.3.6 चुंबकीय गुण (Magnetic Properties)

चुंबकीय क्षेत्र में पदार्थ द्वारा दो प्रकार के चुंबकीय स्वभाव दर्शाए जाते हैं। प्रतिचुंबकत्व (diamagnetism) तथा अनुचुंबकत्व (paramagnetism)। प्रतिचुंबकीय पदार्थ, अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र द्वारा प्रतिकर्षित होते हैं परंतु अनुचुंबकीय पदार्थ आकर्षित होते हैं। पदार्थ जो चुंबकीय क्षेत्र में प्रबल रूप से आकर्षित होते हैं वे लौहचुंबकीय (ferromagnetic) कहलाते हैं। वास्तव में, लौहचुंबकत्व, अनुचुंबकत्व परिघटना का चरम स्वरूप है जो कि परमाणुओं के समुच्चय (aggregate) के कारण है न कि व्यष्टिगत परमाणुओं, आयनों या अणुओं के कारण। बहुत से संक्रमण धातु आयन अनुचुंबकीय हैं अर्थात् चुंबकीय क्षेत्र द्वारा आकर्षित होते हैं।

अनुचुंबकत्व की परिघटना, पदार्थ में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण होती है। जिसमें प्रत्येक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन का चुंबकीय आघूर्ण (magnetic moment) में प्रचक्रण कोणीय संवेग (spin angular momentum) तथा ऑर्बिटल कोणीय संवेग (orbital angular momentum) से संबंधित होता है। प्रथम संक्रमण श्रेणी के धातुओं के यौगिकों में ऑर्बिटल कोणीय संवेग का योगदान प्रभावी रूप से शामिल हो जाता है और इस प्रकार इसका कोई प्रभाव नहीं रह जाता है। अतः प्रथम श्रेणी के तत्वों के लिए चुंबकीय आघूर्ण का निर्धारण उसमें उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के आधार पर किया जाता है तथा इसकी गणना नीचे दिए गए प्रचक्रण मात्र (spin only) सूत्र द्वारा की जाती है।

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

जहाँ n अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या प्रदर्शित करता है तथा μ चुंबकीय आघूर्ण है जिसकी इकाई बोर मैग्नेटॉन (μ_B)[1] है। एक 1s इलेक्ट्रॉन का चुंबकीय आघूर्ण 1.73 बोर मैग्नेटॉन (μ_B) होता है। बढ़ते हुए अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के साथ चुंबकीय आघूर्ण का मान बढ़ता है। इस प्रकार चुंबकीय आघूर्ण के प्रेक्षित मानों के आधार पर परमाणुओं, अणुओं तथा आयनों में उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्याओं का संकेत मिलता है। प्रचक्रण मात्र सूत्र

सारणी 9.4 : चुंबकीय आघूर्ण (μ_B) के परिकलित एवं प्रेक्षित मान

आयन	विन्यास	अयुग्मित इलेक्ट्रॉन	चुंबकीय आघूर्ण परिकलित (calculated)	प्रेक्षित (observed)
Sc^{3+}	$3d^0$	0	0	0
Ti^{3+}	$3d^1$	1	1.73	1.75
Ti^{2+}	$3d^2$	2	2.84	2.76
V^{2+}	$3d^3$	3	3.87	3.86
Cr^{2+}	$3d^4$	4	4.90	4.80
Mn^{2+}	$3d^5$	5	5.92	5.96
Fe^{2+}	$3d^6$	4	4.90	5.3-5.5
Co^{2+}	$3d^7$	3	3.87	4.4-5.2
Ni^{2+}	$3d^8$	2	2.84	2.9-3.4
Cu^{2+}	$3d^9$	1	1.73	1.8-2.2
Zn^{2+}	$3d^{10}$	0	0	

[1] ($\mu_B = eh/4\pi m = 9.27 \times 10^{-24}$ A m² या J T⁻¹)

द्वारा गणना से प्राप्त चुंबकीय आघूर्ण के मान तथा प्रयोगों के आधार पर निर्धारित प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के चुंबकीय आघूर्ण के मान सारणी 9.4 में दिए गए हैं। प्रायोगिक आँकड़े मुख्य रूप से ठोस अवस्था में या जलयोजित आयनों के लिए हैं।

उदाहरण 9.3

जलीय विलयन में द्विसंयोजी आयन के चुंबकीय आघूर्ण की गणना कीजिए यदि इसका परमाणु क्रमांक 25 है।

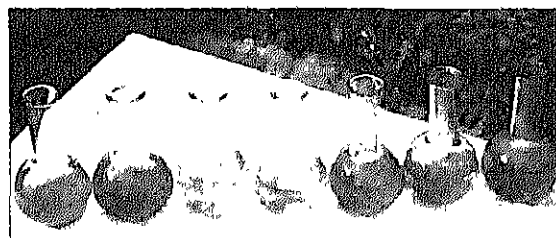
हल

जलीय विलयन में परमाणु क्रमांक 25 वाले द्विसंयोजी आयन में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या 5 होगी। अतः इसका चुंबकीय आघूर्ण होगा : $\mu = \sqrt{5(5+2)} = 5.92\,\mu_B$

9.3.7 रंगीन आयनों का बनना (Formation of Coloured Ions)

निम्न ऊर्जा वाले d-ऑर्बिटल से जब इलेक्ट्रॉन का उत्तेजन, उच्च ऊर्जा वाले d-ऑर्बिटल में होता है तो उत्तेजन ऊर्जा (energy of excitation) का मान अवशोषित प्रकाश के आवृत्ति के संगत होता है (एकक 10 का अवलोकन करें)। सामान्यतः यह आवृत्ति, दृश्य क्षेत्र (visible region) में स्थित होती है। प्रेक्षित रंग, अवशोषित प्रकाश का पूरक रंग होता है। अवशोषित प्रकाश के आवृत्ति का निर्धारण संलग्नी (ligand) के स्वभाव के आधार पर किया जाता है। जलीय विलयन में जहाँ जल के अणु संलग्नी के रूप में कार्य करते हैं वहाँ आयनों के प्रेक्षित रंगों को सारणी 9.5 में (और साथ में चित्र में भी) दिखलाया गया है।

सारणी 9.5 : प्रथम संक्रमण श्रेणी के कुछ धातु आयनों (जलयोजित) का रंग

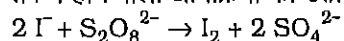
विन्यास	उदाहरण	रंग
$3d^0$	Sc^{3+}	रंगहीन
$3d^0$	Ti^{4+}	रंगहीन
$3d^1$	Ti^{3+}	पर्पल, बैंगनी
$3d^1$	V^{4+}	नीला
$3d^2$	V^{3+}	हरा
$3d^3$	V^{2+}	बैंगनी
$3d^3$	Cr^{3+}	बैंगनी
$3d^4$	Mn^{3+}	बैंगनी
$3d^4$	Cr^{2+}	नीला
$3d^5$	Mn^{2+}	गुलाबी
$3d^5$	Fe^{3+}	पीला
$3d^6$	Fe^{2+}	हरा
$3d^7$	Co^{2+}	गुलाबी
$3d^8$	Ni^{2+}	हरा
$3d^9$	Cu^{2+}	नीला
$3d^{10}$	Zn^{2+}	रंगहीन

प्रथम संक्रमण श्रेणी के कुछ धात्विक आयनों के जलीय विलयनों के रंग। बाईं ओर से दाईं तरफ बढ़ने पर यह आयन हैं : V^{4+}, V^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} *और* Cu^{2+}।

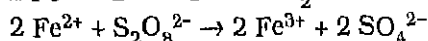
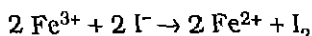
9.3.8 संकर यौगिकों का बनना (Formation of Complex Compounds)

संकर यौगिक वे यौगिक होते हैं जिनमें ऋणायन अथवा उदासीन अणु, धातु आयनों द्वारा बंधकर जटिल स्पीशीज बनाते हैं। इन जटिल स्पीशीज के अपने अभिलाक्षणिक गुण होते हैं। जटिल स्पीशीज के उदाहरण हैं : $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ तथा $[PtCl_4]^{2-}$ (एकक 10 में संकर यौगिकों के रसायन की विस्तारपूर्वक चर्चा की गई है)। संक्रमण तत्व अनेक संकर यौगिकों की रचना करते हैं। इसके मुख्य कारण हैं : (i) अपेक्षया धातु आयनों के आकार का छोटा होना; (ii) धातु आयनों का उच्च आयनिक आवेश; तथा (iii) आबंधों के बनने के लिए ऑर्बिटलों की उपलब्धता।

9.3.9 उत्प्रेरकीय गुण (Catalytic Properties)

संक्रमण धातुएँ तथा इनके यौगिक उत्प्रेरकीय सक्रियता के लिए जाने जाते हैं। संक्रमण धातुओं का यह गुण उनकी परिवर्ती संयोजकता एवं संकर यौगिकों के बनाने के कारण हैं। वैनेडियम (V) ऑक्साइड (संपर्क विधि), सूक्ष्म विभाजित आयरन (हैबर विधि) निकैल (उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण) संक्रमण धातुओं के उत्प्रेरक के उत्तम उदाहरण हैं। उत्प्रेरक के ठोस पृष्ठ पर अभिकारक के अणुओं तथा उत्प्रेरक की सतह पर स्थित परमाणुओं के बीच आबंधों की रचना होती है। आबंध के लिए प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुएँ $3d$ एवं $4s$ इलेक्ट्रॉनों का उपयोग करती हैं। परिणामस्वरूप, उत्प्रेरक के ठोस पृष्ठ पर अभिकारक की सांद्रता में वृद्धि हो जाती है तथा अभिकारक के अणुओं के बीच बंध दुर्बल हो जाता है। सक्रियण ऊर्जा का मान घट जाता है। ऑक्सीकरण अवस्थाओं में परिवर्तन के कारण, संक्रमण धातुएँ उत्प्रेरक के रूप में प्रभावी होती हैं। उदाहरणार्थ, आयरन (III), आयोडाइड आयन तथा परसल्फेट आयन के माध्यम से संपन्न होने वाली अभिक्रिया को उत्प्रेरित कर देता है।

$$2\,I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2\,SO_4^{2-}$$

इस उत्प्रेरकीय अभिक्रिया का स्पष्टीकरण अगले पृष्ठ पर दिया जा रहा है :

$2\ Fe^{3+} + 2\ I^- \rightarrow 2\ Fe^{2+} + I_2$
$2\ Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2\ Fe^{3+} + 2\ SO_4^{2-}$

9.3.10 अंतराकाशी यौगिकों का बनना (Formation of Interstitial Compounds)

जब संक्रमण धातुओं के क्रिस्टल जालक के भीतर छोटे आकार वाले परमाणुओं जैसे कि H, N या C परमाणुओं का प्रग्रहण हो जाता है तो अंतराकाशी यौगिकों की रचना होती है। ये यौगिक सामान्यतया असमीकरणमितीय (non-stoichiometric) होते हैं तथा प्रतिरूपी से न तो आयनिक होते हैं और न तो सहसंयोजी। संक्रमण धातुओं में अधिकांश धातुएँ अंतराकाशी यौगिकों की रचना करती हैं विशेष रूप से छोटे अधातु परमाणुओं जैसे कि हाइड्रोजन, बोरॉन, कार्बन तथा नाइट्रोजन से संयोग करके। छोटे परमाणु, क्रिस्टलीय धातुओं के संकुलित परमाणुओं के बीच रिक्त स्थानों को ग्रहण कर लेते हैं। अंतराकाशी यौगिकों के उदाहरण हैं, TiC, Mn_4N, Fe_3H, TiH_2 आदि। उद्धृत सूत्रों द्वारा धातुओं की सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित नहीं होती है परंतु साधारणतः असमीकरणमितीय यौगिकों के संघटन $VH_{0.56}$ तथा $TiH_{1.7}$ होते हैं। इन संघटनों के आधार पर, इस प्रकार के यौगिक अंतराकाशी यौगिक (interstitial compounds) कहलाते हैं। इन यौगिकों के मुख्य भौतिक एवं रासायनिक अभिलक्षण निम्न होते हैं :

(i) अंतराकाशी यौगिकों के गलनांक उच्च होते हैं जो कि शुद्ध धातुओं से भी अधिक हैं।
(ii) ये अति कठोर होते हैं। यहाँ तक कि कुछ बोराइडों की कठोरता लगभग हीरे की कठोरता के समान होती है।
(iii) इन यौगिकों की धात्विक चालकता भी होती है।
(iv) रासायनिक रूप से अंतराकाशी यौगिक निष्क्रिय होते हैं।

9.3.11 मिश्र धातुओं का बनना (Alloy Formation)

मिश्र धातुएँ, विभिन्न धातुओं की सम्मिश्रण होती हैं जो कि धातुओं के मिलाने के फलस्वरूप प्राप्त होती हैं। मिश्र धातुएँ ठोस विलयन हो सकती है जिनमें एक धातु के परमाणु, दूसरे धातु के परमाणुओं में अनियमित रूप से वितरित रहते हैं। इस प्रकार की मिश्र धातुओं की रचनाएँ उन परमाणुओं द्वारा होती हैं जिनके धात्विक त्रिज्याओं में 15% का अंतर हो। संक्रमण धातुओं के अभिलक्षणिक गुणों तथा उनकी त्रिज्याओं में समानता के कारण मिश्र धातुओं की रचना इन्हीं संक्रमण धातुओं द्वारा होती है। इस प्रकार प्राप्त मिश्र धातुएँ कठोर होती हैं तथा इनके गलनांक सामान्यतया उच्च होते हैं। फैरस मिश्र धातुएँ उत्तम मिश्र धातुएँ होती हैं। क्रोमियम, वैनेडियम, टंगस्टन, मालिब्डेनम तथा मैंग्नीज का उपयोग विभिन्न प्रकार के स्टील तथा स्टेनलेस स्टील के निर्माण में किया जाता है। संक्रमणेत्तर धातुओं तथा संक्रमण धातुओं के संयोग से प्राप्त मिश्र धातुएँ औद्योगिक महत्त्व की होती हैं जिनके उदाहरण हैं, पीतल (कॉपर-जिंक), कांस (कॉपर-टिन) आदि।

उदाहरण 9.4

प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं के $E^\ominus$ के मान नीचे दिए गए हैं।

$E^\ominus$	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
(M^{2+}/M)	-1.18	-0.91	-1.18	-0.44	-0.28	-0.25	+0.34

उपरोक्त मानों में वर्तमान अनियमितता को स्पष्ट कीजिए।

हल

$E^\ominus(M^{2+}/M)$ के मान नियमित नहीं हैं जिसका कारण आयनन ऊर्जाओं ($IE_1 + IE_2$) तथा ऊर्ध्वपतन ऊर्जाओं में अनियमित रूप से परिवर्तन है। उल्लेखनीय है कि मैंग्नीज तथा वैनेडियम के लिए उर्ध्वपतन ऊर्जाओं का मान बहुत कम है। (मैंग्नीज के लिए 240 kJ mol^{-1} तथा वैनेडियम के लिए 470 kJ mol^{-1})।

उदाहरण 9.5

क्या कारण है कि Mn^{3+}/Mn^{2+} के $E^\ominus$ का मान Cr^{3+}/Cr^{2+} या Fe^{3+}/Fe^{2+} के मानों की तुलना में अत्यधिक धनात्मक है।

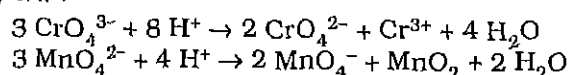
हल

इसका कारण Mn की तृतीय आयनन ऊर्जा (जहाँ पर वांछित परिवर्तन d^5 से d^4 है) का अत्यधिक मान है। इससे यह भी स्पष्ट है कि Mn के लिए (+3 ऑक्सीकरण अवस्था बहुत कम महत्त्व की है)।

9.4 *d*-इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर प्रथम संक्रमण श्रेणी के धातुओं की तुलना (Comparison of the First Row Transition Metals through *d*-Electron Configuration)

d^0 विन्यास (d^0-configuration) : साधारण आयनों में मात्र Sc^{3+} आयन का ही विन्यास d^0 है। यह विन्यास उन्हीं धातुओं के लिए है जिसमें धातुओं की फॉर्मल ऑक्सीकरण अवस्थाएँ, *3d* तथा *4s* इलेक्ट्रॉनों के कुल संख्या के संगत है। यह Ti(IV), V(V), Cr(VI), तथा Mn(VII) के लिए सत्य है, परंतु आयरन के लिए Fe(VIII) अज्ञात है।

d^1 विन्यास (d^1-configuration) : वैनेडियम (IV) के अतिरिक्त, d^1 विन्यास वाली सभी स्पीशीज या तो अपचायक हैं या उनका असमानुपातन (disproportionation) होता है, जैसे :

$3\ CrO_4^{3-} + 8\ H^+ \rightarrow 2\ CrO_4^{2-} + Cr^{3+} + 4\ H_2O$
$3\ MnO_4^{2-} + 4\ H^+ \rightarrow 2\ MnO_4^- + MnO_2 + 2\ H_2O$

d^2 विन्यास (d^2-configuration) : इस विन्यास का विस्तार Ti^{II} से Fe^{VI} तक है जहाँ Ti^{II} प्रबल अपचायक तथा Fe^{VI} प्रबल ऑक्सीकारक का कार्य करते हैं। वैनेडियम(III) भी अपचायक है।

d^3 विन्यास (d^3-configuration) : क्रोमियम (III), d^3 विन्यास का महत्त्वपूर्ण स्पीशीज है जो कि स्थायी है तथा संकर यौगिकों के बनाने की प्रवृत्ति रखता है। अन्य स्पीशीज में d^3 विन्यास अपेक्षया महत्त्वपूर्ण नहीं हैं।

d^4 विन्यास (d^4-configuration) : d^4 विन्यास वाले स्पीशीज यथार्थ में कोई स्थायी नहीं हैं। क्रोमियम (II) एक प्रबल अपचायक स्पीशीज है जबकि मैंग्नीज(III) का असमानुपातन होता है।

d^5 विन्यास (d^5-configuration) : d^5 विन्यास वाले दो महत्त्वपूर्ण स्पीशीज Mn^{2+} तथा Fe^{3+} हैं यद्यपि Fe^{3+} का अपचयन Fe^{2+} में हो सकता है।

d^6 विन्यास (d^6-configuration) : d^6 विन्यास वाले दो महत्त्वपूर्ण स्पीशीज आयरन(II) तथा कोबाल्ट(III) हैं। आयरन(II) स्थायी है यद्यपि यह मंद अपचायक है। प्रबल संकुलन (complexing agent) की उपस्थिति में कोबाल्ट(III) स्थायी है।

d^7 विन्यास (d^7-configuration) : d^7 विलयन की स्पीशीज कोबाल्ट(II) है जो कि जलीय विलयन में स्थायी है परंतु प्रबल संलग्नी (ligands) की उपस्थिति में ऑक्सीकृत होकर कोबाल्ट(III) संकर यौगिक बना लेती है।

d^8 विन्यास (d^8-configuration) : निकैल(II), d^8 विन्यास वाली महत्त्वपूर्ण स्पीशीज है।

d^9 विन्यास (d^9-configuration) : यह विन्यास Cu^{2+} के यौगिकों में पाया जाता है तथा कॉपर के रसायन के संदर्भ में अति महत्त्वपूर्ण है। Cu(II) यौगिकों के अतिरिक्त d^9 विन्यास का कोई महत्त्व नहीं है।

d^{10} विन्यास (d^{10}-configuration) : d^{10} विन्यास वाली दो महत्त्वपूर्ण स्पीशीज Cu^+ तथा Zn^{2+} हैं। जहाँ कॉपर(I) का ऑक्सीकरण सरलता से कॉपर(II) में हो जाता है, जिंक के लिए Zn(II) मात्र एक ही ऑक्सीकरण अवस्था है।

9.5 *d*-ब्लॉक के वर्गों[2] की धातुओं के रसायन में पाई जाने वाली रसायन प्रवृत्तियाँ (General Group Trends in the Chemistry of the *d*-Block Metals)

वर्ग 4 (Group 4): टाइटेनियम (Ti, 22), जिरकोनियम (Zr, 40) तथा हाफनियम (Hf, 72) इस वर्ग की रचना करते हैं। ये उच्च गलनांक वाली चमकदार श्वेत धातुएँ होती हैं। ये धातुएँ अपेक्षया विद्युत्धनीय हैं परंतु वर्ग 3 की तुलना में अल्प विद्युत्धनीय हैं। गर्म करने पर ये धातुएँ प्रत्यक्ष रूप से अधिकांश अधातुओं जैसे कि ऑक्सीजन, हाइड्रोजन (उत्क्रमणीय) तथा नाइट्रोजन से अभिक्रिया कर लेती हैं। टाइटेनियम, नाइट्रोजन अधातु से अभिक्रिया कर लेता है। हाइड्रोफ्लोरिक अम्ल के अतिरिक्त इस वर्ग के धातुओं पर खनिज अम्लों का प्रभाव जब तक कि इसके गर्म न किया जाए कम होता है। इस वर्ग के धातुओं की सर्वाधिक स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था (+4) है। जिरकोनियम (Zr) तथा हाफानियम (Hf) के लिए निम्न ऑक्सीकरण अवस्थाएँ अज्ञात हैं। टाइटेनियम में भी निम्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं का ऑक्सीकरण सरलतापूर्वक (+4) अवस्था में हो जाता है। जलीय विलयन में जिंक एवं हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा Ti^{IV} का अपचयन कराकर Ti^{III} प्राप्त कर लिया जाता है। प्रतिरूपी यौगिकों में क्लोराइड ($TiCl_4$, $ZrCl_4$ तथा $HfCl_4$) तथा ऑक्साइड (TiO_2, ZrO_2 तथा HfO_2) हैं। जिरकोनियम तथा हाफनियम की परमाण्वीय त्रिज्याओं में समानता (Zr 160pm तथा Hf 159pm) होने के कारण ही इनके गुणों में समानताएँ पाई जाती हैं।

वर्ग 5 (Group 5) : इस वर्ग की धातुएँ वैनेडियम (vanadium), नियोबियम (niobium) तथा टैंटेलम (tantalum) है। अनेक मानों में इस वर्ग की धातुएँ वर्ग 4 की धातुओं के समान हैं। ये चमकती हुई श्वेत धातुएँ हैं। अपने पूर्ववर्ती धातुओं की तुलना में इस वर्ग की धातुएँ अम्ल विद्युत्धनीय हैं। लैंथेन्वायड संकुचन (lanthanoid contraction) के परिणामस्वरूप, भारी युग्म निओबियम एवं टैंटेलम की आकार लगभग समान हो जाती है जिसके कारण से समान गुण प्रदर्शित करते हैं। यद्यपि इस वर्ग की धातुएँ (+5) से (+1) तक की सभी ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करती हैं परंतु वैनेडियम की अतिस्थायी ऑक्सीकरण अवस्था (+4) है। इसके विपरीत निओबियम तथा टैंटेलम की रसायन वर्ग ऑक्सीकरण अवस्था (+5) तक ही सीमित है। वैनेडियम अपने यौगिकों में सभी ऑक्सीकरण अवस्थाएँ (+5), (+4), (+3) तथा (+2) प्रदर्शित करता है। विभिन्न अभिक्रियाओं में स्थायी धनायन VO^{2+} अपनी पहचान बनाए रखता है। वैनेडियम का मुख्य उपयोग स्टील की सामर्थ्यता तथा चर्मलता में वृद्धि करना है।

वर्ग 6 (Group 6) : इस वर्ग की धातुएँ हैं : क्रोमियम (chromium), मॉलिब्डेनम (molybdenum) तथा टंगस्टन (tungsten) जो कि रजत की भाँति चमकीले (शुद्ध अवस्था में) तथा अति मृदु होती हैं। सभी धातुएँ ऑक्सो-ऋणायनों में अपने वर्ग ऑक्सीकरण संख्या +6 प्रदर्शित करती हैं। क्रोमियम के लिए जलीय विलयन में तथा संकर यौगिकों में अतिस्थायी ऑक्सीकरण अवस्था (+3) है। क्रोमियम (II) प्रबल अपचायक है। प्रबल M-M

---

[2] *वर्ग 3 के सदस्यों में सम्मिलित तत्त्व हैं – स्कैंडियम (21), इट्रियम(39) और लेंथेनम(57) जिनका अध्ययन लेंथेन्वायड के संग किया गया है।*

बहुबंध के कारण मॉलिब्डेनम तथा टंगस्टन के रसायन निम्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में जटिल हो जाते हैं। क्रोमियम का उपयोग स्टेनलेस स्टील के निर्माण तथा क्रोम विद्युत् लेपन में किया जाता है। मॉलिब्डेनम का उपयोग एक्स-किरण ट्यूब में होता है। इसके अतिरिक्त, मॉलिब्डेनम तथा टंगस्टन के यौगिकों का उपयोग उत्प्रेरक के रूप में किया जाता है।

वर्ग 7 (Group 7) : मैंग्नीज, टेक्निशियम तथा रीहनियम वर्ग 7 की धातुएँ हैं। टेक्निशियम एक रेडियोधर्मी तत्व है तथा मुख्य रूप से इसे विखंडन अवशिष्ट से प्राप्त किया जाता है। रीहनियम दुर्लभ धातु है तथा टेक्निशियम के गुणों में सन्निकट समानता प्रदर्शित करती है। मैंग्नीज (+2) से (+7) तक सभी ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करता है जिनमें से प्रमुख हैं: +2, +4 तथा +7। सभी प्रकार के स्टील का प्रमुख अवयव मैंग्नीज है। मैंग्नीज डाइऑक्साइड (MnO_2) का विस्तृत उपयोग, उत्प्रेरक के रूप में किया जाता है। रीहनियम का उपयोग इलेक्ट्रॉनिक तंतु, उच्च ताप ताप-वैद्युत युग्म तथा दमक नलियों में किया जाता है।

वर्ग 8 (Group 8) : इस वर्ग में आयरन (iron), रूथेनियम (ruthenium) तथा ऑस्मियम (osmium), वायुमंडलीय प्रभाव के प्रति स्थायी हैं। इसके विपरीत, जंग के कारण आयरन, संक्षारण द्वारा प्रभावित हो जाता है। आयरन, अपनी वर्ग ऑक्सीकरण अवस्था (+8) नहीं प्राप्त करता है जबकि रूथेनियम तथा ऑस्मियम अपनी वर्ग ऑक्सीकरण अवस्था प्राप्त कर लेते हैं। यद्यपि संक्रमण श्रेणी में वर्ग ऑक्सीकरण अवस्था प्राप्त करने वाले ये ही तत्व हैं। आयरन के लिए निम्न ऑक्सीकरण अवस्थाएँ (+2) तथा +3 प्रमुख हैं जबकि रूथेनियम तथा ऑस्मियम के लिए ये लगभग अज्ञात सी हैं। विश्व में व्यावसायिक तथा उद्योग की दृष्टि से आयरन, स्टील के रूप में अति महत्त्वपूर्ण धातु है।

वर्ग 9 (Group 9) : इस वर्ग की धातुएँ कोबाल्ट (cobalt), रोडियम (rhodium) तथा इरीडियम (iridium)। आयरन की तुलना में कोबाल्ट विशिष्ट रूप से अल्प अभिक्रियाशील है। इस प्रकार यह अपने निकटवर्ती भारी सदस्यों से भिन्नता प्रदर्शित करता है। कोबाल्ट की अति सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाएँ (+2) तथा (+3) हैं परंतु (+3) जलीय विलयन में प्रबल ऑक्सीकारक का कार्य करता है जो कि जल को भी ऑक्सीकृत करके ऑक्सीजन गैस मुक्त करता है। रोडियम तथा इरीडियम के लिए (+4) ऑक्सीकरण अवस्था अति महत्त्वपूर्ण है यद्यपि कभी-कभी इरीडियम (+4) ऑक्सीकरण अवस्था में पाया जाता है। कोबाल्ट (III) बहुत से उपसहसंयोजी संकर यौगिकों को विशेष रूप से N-दाता संलग्नी के साथ, बनाने की प्रवृत्ति रखता है। कोबाल्ट के यौगिकों का उपयोग मृत्तिकाशिल्प तथा पेंट्स उद्योगों के साथ-साथ उत्प्रेरक के रूप में भी किया जाता है।

वर्ग 10 (Group 10) : इस वर्ग की धातुएँ निकैल (nickel), पैलेडियम (palladium) तथा प्लेटिनम (platinum) हैं। संस्थूल अवस्था में इनमें से कोई अभिक्रियाशील नहीं है तथा सामान्य ताप पर वायुमंडलीय संक्षारण के प्रतिरोधी है। निकैल तथा पैलेडियम अधातुओं (जैसे कि हैलोजेन) के साथ गर्म करने पर अभिक्रिया कर लेते हैं। इन धातुओं में अभिक्रियाशीलता के घटने का क्रम है : निकैल > पैलेडियम > प्लैटिनम। इस प्रकार निकैल, तनु खनिज अम्लों में विलेय है। पैलेडियम, ऑक्सीकारक अम्लों में विलेय है जबकि प्लेटिनम केवल एक्वा-रेजिया द्वारा प्रभावित होता है।

निकैल तथा पैलेडियम के लिए (+2) ऑक्सीकरण अवस्था महत्त्वपूर्ण है जबकि प्लैटिनम के लिए (+2) तथा (+4) दोनों ही अवस्थाएँ महत्त्वपूर्ण हैं। निकैल मिश्रात्वन धातु के रूप में भली-भाँति जाना जाता है, उदाहरण के लिए : नाइक्रोम (Nichrome, 60% Ni, 40% Cr), जर्मन सिल्वर (German silver: Cu 25-30%, Zn 25-30% तथा Ni 40-50%)। पैलेडियम तथा प्लैटिनम का विस्तृत उपयोग उत्प्रेरक के रूप में किया जाता है।

वर्ग 11 (Group 11) : इस वर्ग की धातुएँ कॉपर, सिल्वर, तथा गोल्ड हैं। इन धातुओं की अभिक्रियाशीलता वर्ग में नीचे की ओर घटती है। निष्क्रियता में गोल्ड, प्लैटिनम धातुओं के साथ समानता प्रदर्शित करता है। जलीय विलयन में कॉपर की प्रमुख ऑक्सीकरण अवस्था +2, सिल्वर की +1 तथा गोल्ड की +3 हैं। ये ऑक्सीकरण अवस्थाएँ इन धातुओं के आयनन ऊर्जाओं के अनुरूप हैं। सिल्वर की प्रथम आयनन ऊर्जा का मान न्यूनतम है। कॉपर के लिए प्रथम एवं द्वितीय आयनन ऊर्जाओं के योग का मान न्यूनतम है। गोल्ड के लिए प्रथम, द्वितीय तथा तृतीय आयनन ऊर्जाओं के योग का मान न्यूनतम है। अपने रासायनिक व्यवहारों में ये धातुएँ एक-दूसरे से अच्छी तरह संबंधित नहीं है। निकटवर्ती धातुओं में उर्ध्वाधर समानताओं की तुलना में क्षैतिज समानताएँ अधिक देखने को मिलती हैं।

वर्ग 12 (Group 12) : इस वर्ग की धातुएँ जिंक (zinc), कैडमियम (cadmium) तथा मर्करी (mercury) हैं। रासायनिक दृष्टि से जिंक एवं कैडमियम लगभग समान हैं परंतु मर्करी भिन्न है। इन धातुओं के यौगिक, d^{10} इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से अभिलक्षणित हैं जिसमें पूर्ण रूप से M^{II} की उपस्थिति होती है। इसका अपवाद Hg_2^{2+} आयन है जिसमें Hg^I औपचारिक रूप से वर्तमान होता है। पूर्ण पूरित d उपकोश के कारण ये धातुएँ संक्रमण तत्वों के कुछ ही अभिलक्षणिक गुण प्रदर्शित करती हैं। अतः ये संक्रमण श्रेणी के तत्व नहीं समझे जाते हैं।

उदाहरण 9.6

[illegible]
हैं? इसका एक उदाहरण दीजिए।

हल

जब कोई निश्चित ऑक्सीकरण अवस्था दूसरी ऑक्सीकरण अवस्थाओं की अपेक्षा कम स्थायी हो जाती है अर्थात एक निम्न स्थायी तथा दूसरी अधिक स्थायी, तब ऐसी दशा में उस निश्चित ऑक्सीकरण अवस्था का समानुपातन होता है। उदाहरणस्वरूप, मैंग्नीज (VI) अम्लीय माध्यम में मैंग्नीज (VII) और मैंग्नीज (IV) की तुलना में अस्थायी हो जाता है।

$$3 Mn^{VI}O_4^{2-} + 4 H^+ = 2 Mn^{VII}O_4^- + Mn^{IV}O_2 + 2H_2O$$

9.6 d-ब्लॉक की कुछ धातुओं की उपस्थिति तथा निष्कर्षण का सिद्धांत (Occurrence and Principles of Extraction of some d- Block Metals)

पिछली कक्षा में आप धातुओं के निष्कर्षण के सामान्यत सिद्धांतों का अध्ययन कर चुके हैं (कक्षा XI, एकक 10)। वर्तमान में यहाँ पर d -ब्लॉक के लिए कुछ धातुओं की उपस्थिति तथा निष्कर्षण के सिद्धांत की पृथक रूप से चर्चा की जाएगी।

9.6.1 आयरन (Iron)

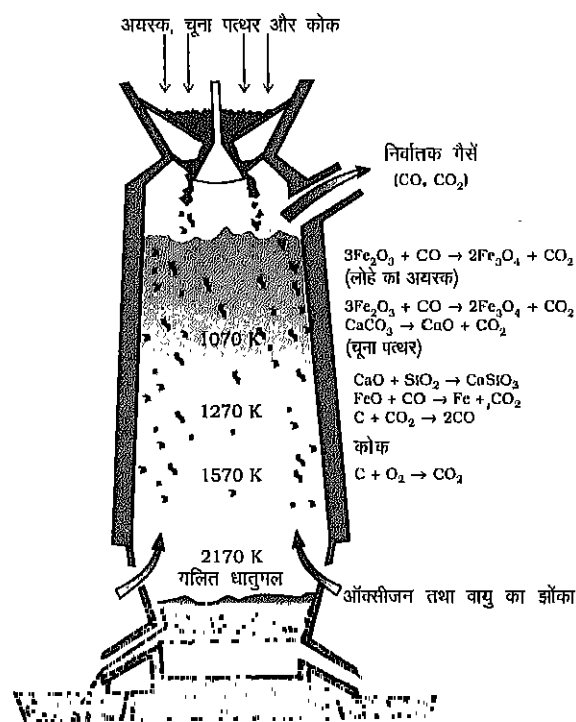
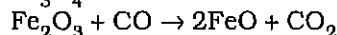
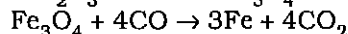
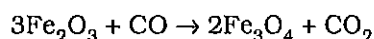
उपस्थिति (Occurrence)

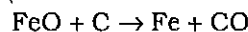
ऐलुमिनियम के पश्चात् भू-पर्पटी में आयरन दूसरी बाहुल्य धातु है। इसके अति महत्त्वपूर्ण अयस्क हैं : हेमाटाइट (haematite, Fe_2O_3), मैग्नेटाइट (magnetite, Fe_3O_4), सिडेराइट (siderite, $FeCO_3$), आयरन पाइराइट (Iron pyrites, FeS_2) भी सामान्य अयस्क है परंतु इसमें उपस्थित सल्फर की अधिक मात्रा होने के कारण इसका उपयोग आयरन के निष्कर्षण के लिए नहीं किया जाता है। पृथ्वी क्रोड (core) में मुख्य रूप से आयरन है (कक्षा XI, एकक 4)। भारत में आयरन के निश्चित भंडार का आकलन लगभग 75 मिलियन टन किया गया है।

निष्कर्षण (Extraction)

सर्वप्रथम अयस्क को निस्तापित (calcined) किया जाता है जिसके फलस्वरूप अयस्क से जल, वाष्प के रूप में निकल जाता है। कार्बोनेट अपघटित हो जाता है तथा सल्फाइड ऑक्सीकृत हो जाता है। निष्तापित अयस्क को चूना पत्थर तथा कोक के साथ मिलाकर वात्या भट्टी के ऊपरी सिरे से गिराया जाता है (चित्र 9.4)। 1000 K तापमान पर पूर्वतापित गर्म वायु के झोंको को भट्टी के पतले पाइपों (tuyeres) द्वारा भेजा जाता है। कोक के जलने के फलस्वरूप प्राप्त कार्बन मोनोऑक्साइड, भट्टी को आवश्यक ऊष्मा प्रदान करती है जिससे कि भट्टी के संचालन हेतु वांछित तापमान पहुँच जाता है। उल्लेखनीय है कि भट्टी के निचले भाग का तापमान 1800 K तथा ऊपरी भाग का तापमान 500 K तक होता है। भट्टी के ऊपरी भाग में कार्बन मोनाऑक्साइड अपचायक का कार्य करती है परंतु भट्टी के निचले भाग में कार्बन स्वयं अपचायक का कार्य करता है। भट्टी के ऊपरी भाग में निम्न अभिक्रियाएँ संपन्न होती हैं।

चित्र 9.4 वात्या भट्टी

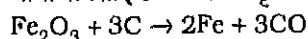
$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$$
$$Fe_3O_4 + 4CO \rightarrow 3Fe + 4CO_2$$
$$Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2FeO + CO_2$$

भट्टी के निचले गर्म भाग में मुख्य अभिक्रिया निम्न है :

$$FeO + C \rightarrow Fe + CO$$

इस प्रकार भट्टी के निचले खंड से गलित आयरन भट्टी के पेंदी तक पहुँच जाता है। चूने का पत्थर 1000 K तापमान पर अपघटित होकर कैल्सियम ऑक्साइड उत्पन्न करता है जो कि सिलिका से संयोग करके गलित कैल्सियम सिलिकेट के रूप में धातुमल बना लेता है। प्राप्त उत्पाद **कच्चा लोहा** (pig iron) कहलाता है जिसमें 4% कार्बन तथा अन्य अशुद्धियाँ (S, P, Si तथा Mn) उपस्थित रहती हैं। कच्चे लोहे को विभिन्न आकृति वाले साँचे में ढाला जा सकता है। ढलवें लोहे (cast iron) को मुख्य रूप से कच्चे लोहे को रद्दी लोहे तथा कोक के साथ विशेष रूप से निर्मित भट्टी में गर्म वायु के झोंकों द्वारा जला कर बनाया जाता है। ढलवें लोहे में लगभग

3 प्रतिशत कार्बन उपस्थित होता है। ठोस अवस्था में आने पर इसमें थोड़ा विस्तार होता है और इस प्रकार यह साँचे का रूप धारण कर लेता है। ढलवाँ लोहा अति कठोर परंतु भंगुर (brittle) होता है। ढलवें लोहे का गलनांक लगभग कच्चे लोहे के गलनांक के बराबर होता है (~1473 K)।

पिटवाँ लोहा अथवा आघातवर्ध्य लोहा (Wrought Iron or Malleable Iron)

व्यवसायिक आयरन के शुद्धतम रूप को बनाने के लिए ढलवां लोहे को परावर्तनी भट्टी में गलाया जाता है जिसके अंदर हेमेटाइट (Fe_2O_3) का अस्तर लगा होता है। गलित ढलवें लोहे में उपस्थित कार्बन की अशुद्धियाँ हेमाटाइट द्वारा कार्बन मोनोऑक्साइड में ऑक्सीकृत हो जाती है।

$$Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO$$

चूने का पत्थर, गालक (flux) के रूप में डाला जाता है। सल्फर, सिलिकन तथा फॉस्फोरस ऑक्सीकृत होकर धातुमल बना लेते हैं। इस प्रकार धातुमल से मुक्त पिटवें लोहे को रोलर से होकर अलग कर लिया जाता है। पिटवें लोहे में लगभग 0.5 प्रतिशत अशुद्धियाँ मिली होती हैं जिसमें आधी कार्बन की अशुद्धी होती है। पिटवाँ लोहे का गलनांक 1673 K है परंतु इसकी वेल्डिंग 1273 K तापमान पर की जा सकती है। यह कठोर (tough), आघातवर्धनीय (malleable) तथा तन्य होता हैं इसका उपयोग चेन, बोल्ट तथा ढाँचे बनाने के लिए किया जाता है। रचनात्मक कार्य के लिए इसके स्थान पर मृदु इस्पात का विस्तृत उपयोग किया जा रहा है।

0.0.2 इस्पात (Steel)

इस्पात का मुख्य रूप से मृदु इस्पात (0.1-0.5% C) तथा कठोर इस्पात (0.6-1.5% C) में वर्गीकरण किया जा सकता है। आजकल कच्चे लोहे को बड़ी मात्रा में परिवर्तित कर इस्पात बनाया जाता है। मृदु इस्पात, पिटवें लोहे की तुलना में सस्ता है। यह ढलवें लोहे की तुलना में अधिक मज़बूत तथा काम के लिए अधिक उपयोग का होता है। दोनों की तुलना में इस्पात इस संदर्भ में उपयोगी है कि इस्पात को रक्त तप्त ताप पर गर्म करके तथा जल द्वारा इसे एकाएक ठंडा करके कठोर बनाया जा सकता है। कठोर-भूति (hardened) इस्पात को पुनः 473 K से 573 K तापमान तक गर्म करके धीरे-धीरे ठंडा करने की क्रिया इस्पात का टैंपरीकरण (tampering) कहलाती है। इस्पात की कठोरता, लचीलापन तथा तन्यता को तापमान में परिवर्तन करके, स्टील के ठंडा करने की दर तथा संघटन में परिवर्तन करके नियंत्रित किया जा सकता है।

मिश्र धातु स्टील में उपयुक्त मात्रा में मिश्रावन धातु या धातुओं (Mn, Cr, Ni या W) को मिलाकर विभिन्न भौतिक गुणों वाले मिश्र धातु स्टील बनाए जा सकते हैं। इस प्रकार स्टेनलेस स्टील में लगभग 18 प्रतिशत क्रोमियम मिला रहता है। टंगस्टन स्टील (जो कि अति कठोर होता है) में लगभग 5 प्रतिशत टंगस्टन मिला रहता है। मैंग्नीज स्टील (जो कि बहुत चीमड़ है) में लगभग 13 प्रतिशत मैंग्नीज मिला रहता है। स्टील में कार्बन का क्या महत्त्व होना चाहिए, यह एक विशिष्ट विषय है जिसकी चर्चा यहाँ पर नहीं की जाएगी।

स्टील का निर्माण तीव्रतापूर्वक एक क्रांति का रूप ले रहा है। बेसेमर (Bessemer) तथा खुली भट्टी विधि (Open-Hearth Processes) अब पुराने पड़ चुके हैं। आधुनिक विधियों में बेसिक ऑक्सीजन विधि (Basic Oxygen Process), विद्युत् आर्क विधि (Electric Arc Process) तथा उच्च आवृत्ति प्रेरण विधि (High-Frequency Induction Process) उल्लेखनीय हैं। इन विधियों में उच्च मिश्र धातु स्टील के निर्माण में रद्दी स्टील तथा रद्दी मिश्र धातु का उपयोग किया जाता है (देखिए बॉक्स)।

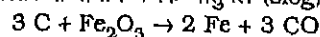
स्टील निर्माण विधियाँ (Steel Making Processes)

[illegible]

इस विधि में कच्चे लोहे को 1473 K तापमान पर परिवर्तित्र में डाला जाता है। भाप या कार्बन डाइऑक्साइड द्वारा तनु किए गए ऑक्सीजन के झोकों को परिवर्तित्र में प्रवाहित किया जाता है। ऑक्सीजन अशुद्धियों से अभिक्रिया कर लेती हैं तथा तापमान को 2173 K तक बढ़ा देती है। कार्बन, कार्बन मोनोऑक्साइड में ऑक्सीकृत होकर परिवर्तित्र के मुँह पर जलने लगती है। सिलिकन तथा मैंग्नीज के ऑक्साइड, धातुमल बना लेते हैं। दस मिनट पश्चात् परिवर्तित्र के मुँह पर जलती हुई लौ बुझ जाती है जो कि यह संकेत देती है कि संपूर्ण कार्बन समाप्त हो चुका है। धातुमल को निष्कासित कर लिया जाता है। प्रक्रिया के अंत में गलित लोहे में अन्य धातुओं (Mn, Cr, Ni तथा W) को मिलाकर वांछित स्टील प्राप्त कर लिया जाता है।

2. खुली भट्टी विधि (Open-Hearth Process)

विधि में गलित कच्चे लोहे, रद्दी स्टील तथा चूने के पत्थर के मिश्रण को छिछले चूल्हे वाली भट्टी में प्रोड्यूसर गैस द्वारा गर्म किया जाता है। भट्टी के अंदर अम्लीय अथवा क्षारीय अस्तर का उपयोग करके विभिन्न स्वभाव वाले कच्चे लोहे हेतु इसे प्रयोग में लाया जाता है। अशुद्धियाँ आयरन ऑक्साइड द्वारा ऑक्सीकृत होकर भट्टी के अस्तर से संयोग करके धातुमल (slog) बना लेती है।

$$3\,C + Fe_2O_3 \rightarrow 2\,Fe + 3\,CO$$

P तथा Si के ऑक्साइड + अस्तर (CaO + MgO)
→ फॉस्फेट तथा सिलिकेट धातुमल

अंत में (लगभग 10 घंटे पश्चात्) मिश्रात धातुओं के साथ Mn, Fe, तथा C का मिश्र धातु (स्पीगेलआइजेन, *spiegeleisen*) मिला दिया जाता है।

बेसेमर की तुलना में खुली-भट्टी विधि लाभदाई है कारण कि इस विधि में स्टील के संघटन को सरलतापूर्वक नियंत्रित किया जा सकता है। साथ ही साथ खुली भट्टी विधि में ईंधन की मितव्ययता भी होती है।

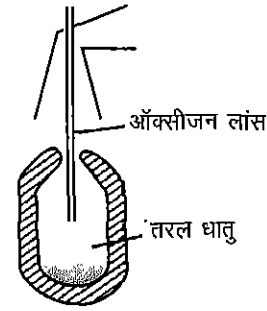
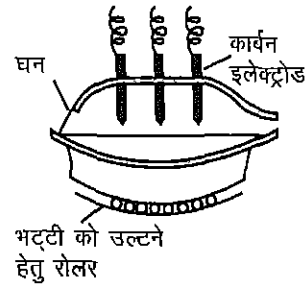
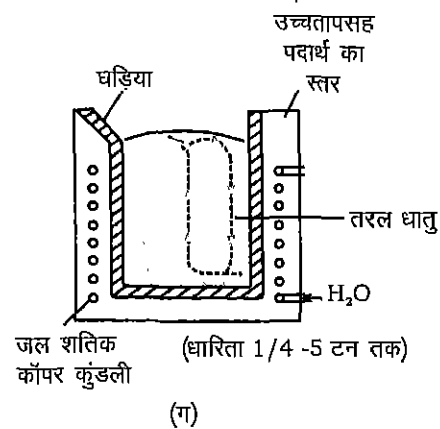
इस विधि में वत्या भट्टी से द्रव आयरन को परिवर्तित्र में डाला जाता है। तत्पश्चात् इसमें रद्दी स्टील डालकर द्रव धातु के सतह पर आंकुचित स्टील लांस (lance) से होकर ऑक्सीजन को जेट द्वारा प्रवाहित किया जाता है। अशुद्धियाँ ऑक्सीकृत होकर चूने की उपस्थिति में धातुमल बना लेती हैं। परिवर्तित्र को मुक्त कर धातुमल बाहर निकाल लिया जाता है। जब वांछित संघटन का स्टील प्राप्त हो जाता है तो ऑक्सीजन का प्रवाह रोक दिया जाता है तथा गलित स्टील को पिंड के रूप में साँचे में ढाल दिया जाता है।

रद्दी स्टील एवं इसके खराद्रन को भट्टी में डाला जाता है। तत्पश्चात् इसे कार्बन इलेक्ट्रोडों के बीच आर्क उत्पन्न कराकर गला लिया जाता है। रद्दी स्टील के स्वभाव (फॉस्फोरस की मात्रा को ध्यान में रखकर) के अनुसार भट्टी में अम्लीय अथवा क्षारीय अस्तर का इस्तेमाल किया जाता है। इस विधि का उपयोग विस्तृत रूप से मिश्रधातु तथा अन्य उच्च गुणता वाले स्टील जैसे कि स्टेनलेस स्टील तथा उच्च वेग कर्तन स्टील (high speed cutting steel) के निर्माण में किया जाता है।

ज्ञात संघटन वाले रद्दी मिश्र धातु के धान को लोहे के साथ भट्टी में डाला जाता है। 500-2000 Hz प्रति सेकेंड पर प्रत्यावर्ती धारा विद्युत् रोधी जलशीतित कॉपर कुंडली से होकर प्रवाहित की जाती है। परिणामी चुंबकीय क्षेत्र अपरिवर्ती धारा (steady current) उत्पन्न करता है जिसके फलस्वरूप ऊष्मा पैदा होती है। इन धाराओं द्वारा धातु का संचारण, प्रबल विलोडन प्रभाव उत्पन्न करता है। प्रेरण भट्टी, टंगस्टन, कोबाल्ट, क्रोमियम, मैंग्नीज, मॉलिब्डेनम, वैनेडियम तथा निकैल युक्त उच्च गुणवता वाला मिश्रधातु इस्पात का उत्पादन करने की क्षमता रखती है जिसका उपयोग बॉल बेयरिंग, चुंबक ठप्पा तथा स्टील के औज़ार बनाने में होता है।

9.6.3 कॉपर (Copper)

उपस्थिति

प्रकृति में कॉपर की बाहुल्यता, मुक्त अवस्था में नहीं पाई जाती है। (भू-पर्पटी का लगभग 1×10^{-4} प्रतिशत)। कॉपर का मुख्य

(क)

(ख)

(ग)

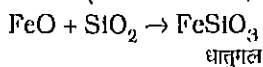
चित्र 9.5 (क) ऑक्सीजन शीर्ष धमन विधि
(ख) विद्युत आर्क विधि
(ग) उच्च आवृत्ति प्रेरण विधि

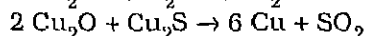
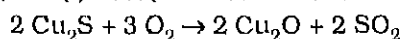
अयस्क कॉपर पाइराइट (copper pyrites $CuFeS_2$) है। अल्प महत्त्व वाले अयस्क, मैलेकाइट [malachite, $CuCO_3$ $Cu(OH)_2$], क्यूप्राइट (cuprite, Cu_2O) एवं कॉपर ग्लांस (copper glance, Cu_2S) हैं।

निष्कर्षण (Extraction)

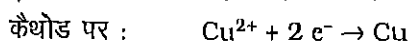
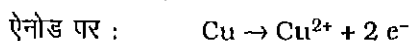
यद्यपि मुक्त कॉपर (native copper) (अतिशुद्ध रूप में) अमेरिका में सुपीरियर झील के पास पाया जाता है परंतु इसका

निष्कर्षण मुख्य रूप से कॉपर पाइराइट से किया जाता है। सल्फाइड अयस्क सामान्यतया अति निम्न कोटि का अयस्क है। इसमें आयरन सल्फाइड, गैंग (gangue) तथा अल्प मात्रा में सिलिनियम, टैल्यूरियम, सिल्वर, गोल्ड तथा प्लैटिनम उपस्थित रहते हैं। सर्वप्रथम, सल्फाइड अयस्क का सांद्रण, फेन प्लावन विधि (froth floatation process) द्वारा किया जाता है तत्पश्चात् सांद्रण अयस्क का भर्जन परावर्तनी भट्टी में इसके संगलन विंदु (fusion point) के नीचे तथा वायु की उपस्थिति में किया जाता है। भर्जन के फलस्वरूप, आर्सेनिक तथा सल्फर वाष्पशील ऑक्साइड के रूप में वाष्पित हो जाते हैं। परावर्तनी भट्टी का तापमान संगलन बिंदु के ऊपर बढ़ने दिया जाता है तथा उसमें चूने का पत्थर एवं सिलिका डाल दिया जाता है। आयरन(II) ऑक्साइड, धातुमल के रूप में निष्कासित कर लिया जाता है। इस प्रकार कॉपर(I) सल्फाइड तथा आयरन(II) सल्फाइड का मिश्रण जिसे मैटे (Matte) कहते हैं भट्टी की तली में एकत्रित हो जाता है।

$$FeO + SiO_2 \rightarrow \underset{\text{धातुमल}}{FeSiO_3}$$

मैटे को सिलिका अस्तर वाले परिवर्तित्र में डाला जाता है जिसमें गर्म संपीडित वायु को प्रवाहित किया जाता है। बचा हुआ आयरन सल्फाइड, आयरन(II) ऑक्साइड में परिवर्तित हो जाता है जो कि सिलिकेट धातुमल के रूप में निष्कासित कर दिया जाता है। कॉपर(I) सल्फाइड का अपचयन दो चरणों में संपन्न होता है।

$$2\,Cu_2S + 3\,O_2 \rightarrow 2\,Cu_2O + 2\,SO_2$$
$$2\,Cu_2O + Cu_2S \rightarrow 6\,Cu + SO_2$$

गलित कॉपर को साँचे में ढाल लिया जाता है। साँचे को ठंडा करने पर कॉपर धातु से सल्फर डाइऑक्साइड, नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन गैसें निष्कासित हो जाती है जिसके फलस्वरूप कॉपर धातु की सतह फफोलेदार दिखाई देने लगती है (फफोलेदार कॉपर, blister copper)। फफोलेदार कॉपर का शोधन विद्युत्-अपघटनी परिष्करण विधि द्वारा किया जाता है। इस विधि में अशुद्ध कॉपर की प्लेटें ऐनोड का कार्य तथा शुद्ध कॉपर भी प्लेटें कैथोड का कार्य करती हैं। सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा अम्लीय किया गया कॉपर सल्फेट का विलयन विद्युत्-अपघट्य (electrolyte) का कार्य करता है। विद्युत्-अपघटन के परिणामस्वरूप ऐनोड से शुद्ध कॉपर का स्थानांतरण कैथोड पर होता है।

ऐनोड पर : $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$

कैथोड पर : $Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$

फफोलेदार कॉपर की अशुद्धियाँ ऐनोड के नीचे एकत्रित हो जाती हैं जिसे ऐनोड पंक (anode mud) कहते हैं। ऐनोड पंक में ऐंटीमनी, सिलिनियम, टेल्यूरियम, सिल्वर, गोल्ड एवं प्लैटिनम उपस्थित होते हैं। इनको पुनः प्राप्त करके कॉपर शोधन में लगे व्यय की पूर्ति हो सकती है (एकक 5 का भी अवलोकन करें)।

विकल्पतः लंबी अवधि तक कॉपर पाइराइट को वायु तथा वर्षा में रखने पर कॉपर सल्फेट का तनु विलयन प्राप्त हो जाता है। तनु विलयन में रद्दी आयरन डालकर कॉपर धातु को अवक्षेपित कर लिया जाता है। कॉपर धातु का शोधन सर्वथा विद्युत्-अपघटनी विधि द्वारा किया जाता है।

आयरन तथा ऐलूमिनियम के पश्चात् संभवतः कॉपर ही महत्त्वपूर्ण व्यवसायिक धातु है। जल एवं भाप के पाइप एवं विद्युत् चालक के रूप में इस धातु की अत्यधिक माँग रहती है। इसका उपयोग अनेक मिश्र धातुओं के लिए किया जाता है जिसकी कठोरता स्वयं कॉपर धातु से अधिक होती है। कॉपर की मिश्रधातुओं के उदाहरण हैं : पीतल (brass, जिंक के साथ), कांसा (bronze, टिन के साथ) तथा मुद्रा मिश्र धातु (coinage alloy, निकैल के साथ)।

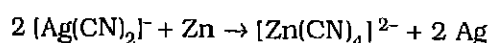
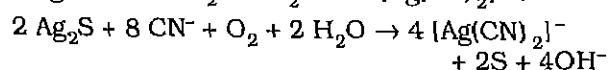
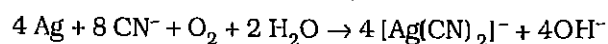
9.6.4 सिल्वर (Silver)

उपस्थिति (Occurrence)

सिल्वर की उपस्थिति मुक्त अवस्था में भी पाई जाती है। बहुधा यह कॉपर, गोल्ड तथा प्लैटिनम धातुओं से मिश्रान्वित रहता है। सिल्वर का प्रमुख अयस्क सल्फाइड अयस्क (आर्जेंटाइट, अथवा सिल्वर ग्लांस Ag_2S) है। सिल्वर के अल्प महत्त्व वाले अयस्क हैं: पाइरार्जिराइट अथवा रूबी सिल्वर (pyrargyrite या ruby silver, Ag_3SbS_3), प्राउस्टाइट (proustite, Ag_3AsS_3), तथा हार्न सिल्वर (horn silver, AgCl)। सिल्वर धातु का निष्कर्षण कॉपर, लेड तथा गोल्ड के पृथक्करण के पश्चात् बचे हुए अवशिष्ट से भी किया जाता है।

निष्कर्षण (Extraction)

सिल्वर के निष्कर्षण की अति महत्त्वपूर्ण विधि साइनाइड विधि (cyanide process) है। इस विधि में कच्चे धातु अथवा अयस्क का निक्षालन (leaching) सोडियम साइनाइड विलयन (सांद्रता 0.5 % या इससे कम) में वायु प्रवाहित करके किया जाता है। सिल्वर, जटिल साइनाइड यौगिक के रूप में विलय हो जाता है। विलयन में जिंक डालकर सिल्वर को अवक्षेपित कर लिया जाता है।

$$4\,Ag + 8\,CN^- + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,[Ag(CN)_2]^- + 4OH^-$$
$$2\,Ag_2S + 8\,CN^- + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,[Ag(CN)_2]^- + 2S + 4OH^-$$
$$2\,[Ag(CN)_2]^- + Zn \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2\,Ag$$

सिल्वर के अवक्षेप को एकत्रित कर सुखा लिया जाता है। तत्पश्चात् सूखे अवक्षेप को गालक (बोरेक्स या KNO_3) द्वारा गला लिया जाता है। इस प्रक्रिया में लेड एवं जिंक की अशुद्धियाँ ऑक्सीकृत हो जाती हैं। प्राप्त सिल्वर धातु का शोधन, विद्युत्-अपघटनी विधि द्वारा कर लिया जाता है।

सिल्वर का निष्कर्षण अर्जेंटीफेरस लेड से लेड का विरंजनीकरण (desilverisation of lead) करके भी किया जाता है। लेड का विरंजनीकरण, अर्जेंटीफेरस लेड का सांद्रण एक प्रगलन विधि द्वारा किया जाता है। विश्व में सिल्वर के संपूर्ण उत्पादन का एक तिहाई भाग फोटोग्राफी के उपयोग में किया जाता है। इसका उपयोग चाँदी के बर्तन तथा आभूषण बनाने के लिए भी किया जाता है। इसके अतिरिक्त चाँदी का उपयोग दर्पण के रजतीकरण हेतु तथा उच्च क्षमता वाली बैटरी में भी किया जाता है।

9.6.5 जिंक (Zinc)

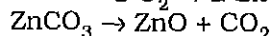
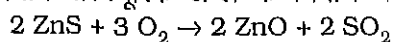
उपस्थिति (Occurrence)

जिंक का मुख्य अयस्क सल्फाइड अयस्क, जिंक ब्लैंड (zinc blende, ZnS) है। इसका अयस्क कार्बोनेट अयस्क के रूप में कैलामीन (calamine, $ZnCO_3$) तथा ऑक्साइड अयस्क, जिंकाइट (zincite, ZnO) के रूप में पाया जाता है। जिंक के कुछ सिलिकेट खनिज जैसे कि वीलेमाइट (willemite, Zn_2SiO_4) भी ज्ञात है।

निष्कर्षण (Extraction)

जिंक के निष्कर्षण के लिए सल्फाइड अयस्क मुख्य रूप से उपयोग में लाया जाता है। सल्फाइड अयस्क का सांद्रण फेन प्लावन विधि द्वारा किया जाता है। कार्बोनेट अयस्क के सांद्रण करने की आवश्यकता नहीं होती है। सांद्र सल्फाइड अयस्क का भर्जन सिंटरन मशीन द्वारा किया जाता है जिसके फलस्वरूप ऑक्साइड सिंटर प्राप्त होता है। प्रक्रिया में उत्पादित सल्फर डाइऑक्साइड का उपयोग सल्फ्यूरिक अम्ल के निर्माण में किया जाता है।

$$2\,ZnS + 3\,O_2 \rightarrow 2\,ZnO + 2\,SO_2$$

$$ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2$$

ऑक्साइड को कोक एवं मृत्तिका (Clay) के साथ उर्ध्वाधर रिटार्ट में प्रोड्यूसर गैस द्वारा 1673 K तापमान पर गर्म किया जाता है। जिंक इस तापमान पर वाष्पित (जिंक का क्वथनांक 1183 K) हो जाता है तथा तीव्रतापूर्वक द्रुतशीतन करके एकत्र कर लिया जाता है। कच्चे धातु का पुनः शोधन, आसवन द्वारा अथवा विद्युत्-अपघटनी विधि द्वारा कर लिया जाता है।

जिंक के विस्तृत भाग का उपयोग आयरन को जंग से संरक्षण प्रदान करने के लिए किया जाता है। (जस्ताकरण एवं विद्युत् जस्ताकरण)। अधिक मात्रा में जिंक का उपयोग बैटरी में तथा विभिन्न मिश्रधातुओं में किया जाता है। जिंक की मिश्र धातुओं के उदाहरण हैं : पीतल (brass, Cu 60% तथा Zn 40%) तथा जर्मन सिल्वर (German Silver, Cu 25-30%, Zn 25-30 %, तथा Ni 40-50 %)।

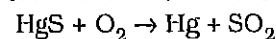
9.6.6 मर्करी (Mercury)

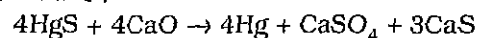
उपस्थिति (Occurrence)

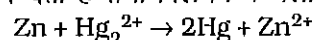
कभी-कभी शैलों में मर्करी धातु (भू-पर्पटी का 1×10^{-5} %) मुक्त अवस्था में पाई जाती है। इसका सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण अयस्क, सिनाबार (*cinnabar*, HgS) है।

निष्कर्षण (Extraction)

मर्करी का निष्कर्षण अति सरल है। अयस्क का भर्जन वायु में 773 K तापमान के ऊपर किया जाता है जिसके फलस्वरूप मर्करी वाष्पित होकर संघनित हो जाती है।

$$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$$

सांद्रित अयस्क तथा भट्टी से प्राप्त फ्लू-धूल (flue dust) एवं बिना बूझे चूने के मिश्रण को लोहे के रिटार्ट में वाष्पित किया जाता है।

$$4HgS + 4CaO \rightarrow 4Hg + CaSO_4 + 3CaS$$

व्यावसायिक मर्करी अशुद्ध होती है। अशुद्धी मर्करी में ऑक्सीकृत धातुएँ जिंक, कैडमियम, लेड तथा कॉपर के मलफेन (scum) मिले रहते हैं। अशुद्ध मर्करी को मर्करी(I) नाइट्रेट की अल्पमात्रा युक्त तनु नाइट्रिक अम्ल में धीमे-धीमे गिराया जाता है। धात्विक अशुद्धियाँ, मर्करी को नाइट्रेट से विस्थापित कर देती हैं तथा विलयन में चली जाती हैं।

$$Zn + Hg_2^{2+} \rightarrow 2Hg + Zn^{2+}$$

मर्करी का पुनः शोधन समानीत दाब पर आसवन करके किया जाता है। अमलगम (Amalgam) मर्करी एवं धातु का मिश्र धातु है। सोडियम अमलगम अपचायक के रूप में प्रयोग में लाया जाता है। टिन अमलगम का उपयोग दर्पण पर लेपन करने के लिए किया जाता है। मर्करी सिल्वर-टिन मिश्र धातु को दंत गृहीकर को भरने के लिए उपयोग में लाया जाता है। मर्करी का अन्य उपयोग, औषधियाँ तथा अधिस्फोटक (detonators) के उत्पादन में किया जाता है। इसके अतिरिक्त मर्करी का इस्तेमाल थर्मामीटर, बैरोमीटर, निर्वात पंप तथा प्रतिदीप्तिशील लैंपों (fluorescent lamps) में किया जाता है।

9.7 संक्रमण धातुओं के कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिक (Some Important Compounds of Transition Elements)

9.7.1 ऑक्साइड एवं ऑक्सोधातु आयन (Oxides and Oxometal Ion)

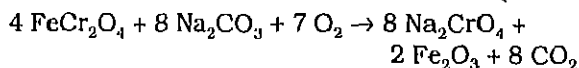
उच्च ताप पर संक्रमण धातुओं एवं ऑक्सीजन के बीच अभिक्रिया के फलस्वरूप संक्रमण धातुओं के ऑक्साइड

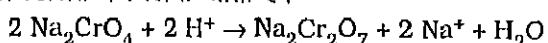
प्राप्त होते हैं। स्कैंडियम के अतिरिक्त, सभी धातुएँ MO प्रकार के आयनिक ऑक्साइड्स बनाती हैं। इन ऑक्साइडों में धातुओं की उच्चतम ऑक्सीकरण संख्या इनकी वर्ग संख्या के बराबर हो जाती है जैसा कि Sc_2O_3 से Mn_2O_7 यौगिकों में देखने को मिलता है। वर्ग 7 के पश्चात् आयरन का Fe_2O_3 के ऊपर कोई उच्च ऑक्साइड ज्ञात नहीं हैं ऑक्साइड्स के अतिरिक्त ऑक्सोधनायन (oxocations) V^V को VO_2^+ के रूप में, V^{IV} को VO^{2+} के रूप में तथा Ti^{IV} के रूप में TiO^{2+} को स्थायित्व प्रदान करते हैं।

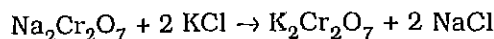
धातुओं की ऑक्सीकरण संख्या में वृद्धि के साथ ऑक्साइडों के आयनिक स्वभाव में कमी आती है। मैंग्नीज का ऑक्साइड Mn_2O_7 सहसंयोजी तथा हरा तेलीय पदार्थ है। यहाँ तक कि CrO_3 तथा V_2O_5 के गलनांक भी निम्न होते हैं। उच्च ऑक्साइडों में अम्लीय स्वभाव की प्रमुखता होती है। इस प्रकार Mn_2O_7 से $HMnO_4$ प्राप्त होता है। H_2CrO_4 तथा $H_2Cr_2O_7$ दोनों ही CrO_3 से प्राप्त होते हैं। V_2O_5 यद्यपि उभयधर्मी है परंतु मुख्यतः अम्लीय है और VO_4^{3-} तथा VO_2^+ के रूप में लवण देता है। वैनेडियम के ऑक्साइड में क्रमिक परिवर्तन देखने को मिलता है, अर्थात् क्षारीय V_2O_3 से अल्प क्षारीय V_2O_4 जो अम्ल में विलेय होकर VO^{2+} लवण बनाता है। पूर्णरूप से अभिलक्षणित CrO क्षारीय है परंतु Cr_2O_3 उभयधर्मी है।

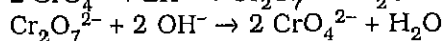
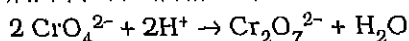
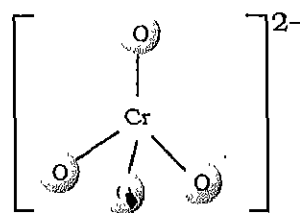
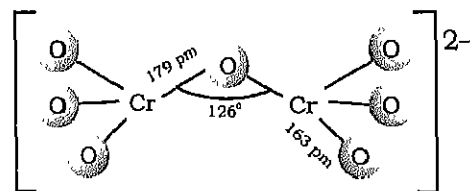
पोटैशियम डाइक्रोमेट (Potassium dichromate, $K_2Cr_2O_7$)

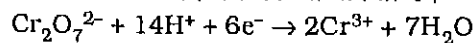
पोटैशियम डाइक्रोमेट, चर्म उद्योग के लिए एक महत्त्वपूर्ण रसायन है। इसका उपयोग ओजो (ozo) यौगिकों के बनने में ऑक्सीकारक के रूप में किया जाता है। डाइक्रोमेट सामान्यतः क्रोमेट से बनाया जाता है। क्रोमाइट अयस्क ($FeCr_2O_4$) को जब वायु की उपस्थिति में सोडियम या पोटैशियम कार्बोनेट के साथ संगलित किया जाता है तो क्रोमेट प्राप्त होता है क्रोमाइट एवं सोडियम कार्बोनेट के बीच अभिक्रिया नीचे दी गई है :

$$4\,FeCr_2O_4 + 8\,Na_2CO_3 + 7\,O_2 \rightarrow 8\,Na_2CrO_4 + 2\,Fe_2O_3 + 8\,CO_2$$

सोडियम क्रोमेट के पीले विलयन को छानकर उसे सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा अम्लीय बना लिया जाता है। अम्लीय विलयन से सोडियम डाइक्रोमेट $Na_2Cr_2O_7 2H_2O$ को क्रिस्टलित कर लिया जाता है।

$$2\,Na_2CrO_4 + 2\,H^+ \rightarrow Na_2Cr_2O_7 + 2\,Na^+ + H_2O$$

सोडियम डाइक्रोमेट की विलेयता, पोटैशियम डाइक्रोमेट से अधिक होती है। सोडियम डाइक्रोमेट के विलयन में पोटैशियम क्लोराइड डालकर पोटैशियम डाइक्रोमेट प्राप्त कर लिया जाता है।

$$Na_2Cr_2O_7 + 2\,KCl \rightarrow K_2Cr_2O_7 + 2\,NaCl$$

पोटैशियम डाइक्रोमेट के नारंगी रंग के क्रिस्टल, क्रिस्टलित हो जाते हैं। जलीय विलयन में क्रोमेट्स तथा डाइक्रोमेट्स का अंतरारूपांतरण होता है जो कि उनकी सांद्रता एवं विलयन के pH पर निर्भर करता है। क्रोमेट्स तथा डाइक्रोमेट्स में क्रोमियम की ऑक्सीकरण संख्या समान है।

$$2\,CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 2\,OH^- \rightarrow 2\,CrO_4^{2-} + H_2O$$

क्रोमेट आयन CrO_4^{2-} तथा डाइक्रोमेट आयन $Cr_2O_7^{2-}$ की संरचनाएं नीचे दी गई हैं। क्रोमेट आयन चतुष्फलकीय है जबकि डाइक्रोमेट आयन में दो चतुष्फलकों के शीर्ष आपस में Cr-O-Cr से साझेदारी किए रहते हैं जिसके आबंध कोण का मान 126° होता है।

क्रोमेट आयन

डाइक्रोमेट आयन

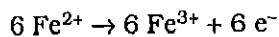
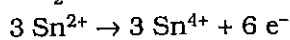
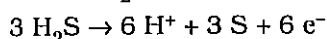
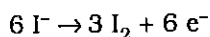
सोडियम तथा पोटैशियम डाइक्रोमेट प्रबल ऑक्सीकारक का कार्य करते हैं। इनमें से सोडियम लवण की जल में विलेयता अधिक होती है जिसका उपयोग कार्बनिक रसायन में ऑक्सीकारक के रूप में विस्तृत रूप से किया जाता है। पोटैशियम डाइक्रोमेट का उपयोग आयतनी विश्लेषण में प्राथमिक मानक (primary standard) के रूप में किया जाता है। अम्लीय माध्यम में डाइक्रोमेट आयन की ऑक्सीकरण क्रिया निम्न रूप में प्रदर्शित की जा सकती है।

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (E^\ominus = 1.33\ V)$$

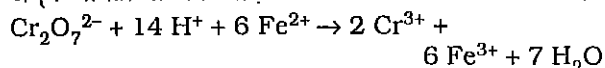
इस प्रकार अम्लीय पोटैशियम डाइक्रोमेट द्वारा आयोडाइड का ऑक्सीकरण आयोडीन में सल्फाइड का ऑक्सीकरण सल्फर में, टिन(II) का ऑक्सीकरण टिन(IV) में तथा आयरन(II) लवण का आयरन(III) लवण में किया जाता है। अर्द्ध-अभिक्रियाएँ निम्न हैं :

$6\ I^- \rightarrow 3\ I_2 + 6\ e^-$

$3\ H_2S \rightarrow 6\ H^+ + 3\ S + 6\ e^-$

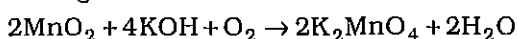
$3\ Sn^{2+} \rightarrow 3\ Sn^{4+} + 6\ e^-$

$6\ Fe^{2+} \rightarrow 6\ Fe^{3+} + 6\ e^-$

संपूर्ण आयनिक अभिक्रिया को पोटैशियम डाइक्रोमेट की ऑक्सीकरण अर्द्ध-अभिक्रिया तथा अपचायकों की अपचयन अर्द्ध-अभिक्रिया को जोड़कर प्राप्त किया जा सकता है।

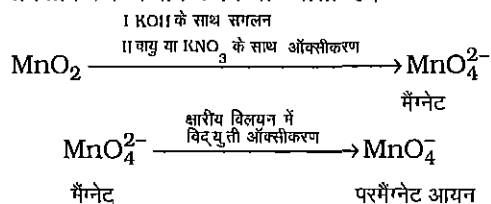
$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ Fe^{2+} \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$$

पोटैशियम परमैंग्नेट (Potassium permanganate, $KMnO_4$)

(i) MnO_2 को जब क्षारीय धातु हाइड्रॉक्साइड तथा ऑक्सीकारक (जैसे कि KNO_3) के साथ संगलित किया जाता है तो पोटैशियम परमैंग्नेट प्राप्त होता है। अभिक्रिया के फलस्वरूप K_2MnO_4 गाढ़े हरे रंग के उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है जो कि उदासीन या अम्लीय माध्यम में असमानुपातित होकर पोटैशियम परमैंग्नेट दे देता है।

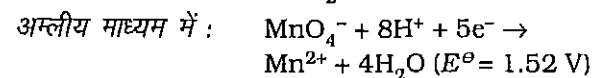
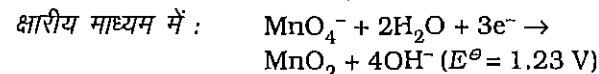
$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \rightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

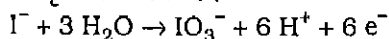
$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + MnO_2 + 2H_2O$$

(ii) व्यापारिक स्तर पर इसका उत्पादन MnO_2 के ऑक्सीकरण संगलन के पश्चात् मैंग्नेट(VI) का विद्युती ऑक्सीकरण कराकर किया जाता है।

$$MnO_2 \xrightarrow[\text{II वायु या } KNO_3 \text{ के साथ ऑक्सीकरण}]{\text{I KOH के साथ संगलन}} MnO_4^{2-}\ (\text{मैंग्नेट})$$

$$MnO_4^{2-}\ (\text{मैंग्नेट}) \xrightarrow[\text{विद्युती ऑक्सीकरण}]{\text{क्षारीय विलयन में}} MnO_4^-\ (\text{परमैंग्नेट आयन})$$

क्षारीय एवं अम्लीय दोनों ही माध्यम में पोटैशियम परमैंग्नेट एक प्रबल ऑक्सीकारक है। सार्थक अर्द्ध अभिक्रियाएं निम्नवत हैं :

क्षारीय माध्यम में : $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-\ (E^\ominus = 1.23\ V)$

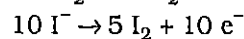
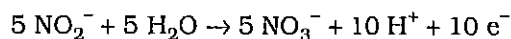
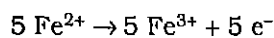
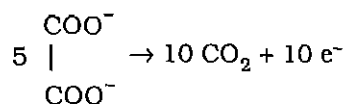
अम्लीय माध्यम में : $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O\ (E^\ominus = 1.52\ V)$

क्षारीय माध्यम में परमैंग्नेट, आयोडाइड को आयोडेट में ऑक्सीकृत कर देता है।

$$I^- + 3\ H_2O \rightarrow IO_3^- + 6\ H^+ + 6\ e^-$$

अम्लीय माध्यम उत्पन्न करने के लिए, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की जगह सल्फ्यूरिक अम्ल का उपयोग किया जाता है कारण कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का ऑक्सीकरण क्लोरीन में हो जाता है। अम्लीय परमैंग्नेट द्वारा ऑक्सेलेट का ऑक्सीकरण कार्बन डाइऑक्साइड में, आयरन(II) लवण का आयरन(III) लवण में, नाइट्राइट का नाइट्रेट में हो जाता है। इसके अतिरिक्त अम्लीय माध्यम में पोटैशियम परमैंग्नेट, पोटैशियम आयोडाइड से अभिक्रिया करके आयोडीन मुक्त करता है।

$$5 \begin{array}{l} COO^- \\ | \\ COO^- \end{array} \rightarrow 10\ CO_2 + 10\ e^-$$

$$5\ Fe^{2+} \rightarrow 5\ Fe^{3+} + 5\ e^-$$

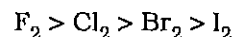
$$5\ NO_2^- + 5\ H_2O \rightarrow 5\ NO_3^- + 10\ H^+ + 10\ e^-$$

$$10\ I^- \rightarrow 5\ I_2 + 10\ e^-$$

परमैंग्नेट की अर्द्ध-अभिक्रिया एवं अपचायकों की अर्द्ध-अभिक्रियाओं को जोड़कर, संपूर्ण आयनिक समीकरण प्राप्त किया जा सकता है तथा आवश्यकतानुसार समीकरण को संतुलित कर लिया जाता है।

प्रयोगशालाओं एवं उद्योगों में पोटैशियम परमैंग्नेट ऑक्सीकारक का कार्य करता है। यह एक प्रमुख आयतनी अभिकर्मक है। इसका उपयोग एक विरंजीकारक के रूप में किया जाता है। लकड़ी, सूती, सिल्क वस्त्रों तथा तेलों का विरंजीकरण पोटैशियम परमैंग्नेट की ऑक्सीकरण क्षमता पर निर्भर करता है।

9.7.2 हैलाइड्स (The Halides)

संक्रमण धातुएँ उत्तयित ताप पर हैलोजेनों से अभिक्रिया करके हैलाइड्स बनाती हैं। हैलोजेनों की अभिक्रियाशीलता में ह्रास का क्रम है :

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

धातुएँ सामान्यतः अपनी उच्चतम ऑक्सीकरण संख्या में ऑक्सीकृत होकर फ्लोराइड्स बना लेती हैं। निम्न ऑक्सीकरण सख्याएँ आयोडाइड में स्थायी होती हैं।

फ्लोराइड्स में बंधों का स्वरूप आयनिक होता है। परंतु हैलोजेन की बढ़ती हुई द्रव्यमान संख्या के साथ क्लोराइड्स, ब्रोमाइड्स तथा आयोडाइड्स के आयनिक स्वभाव में कमी आती है। कुछ रोचक हैलाइडों जैसा कि सिल्वर एवं मर्करी के हैलाइडों की चर्चा नीचे की जा रही है।

सिल्वर हैलाइड्स (Silver Halides)

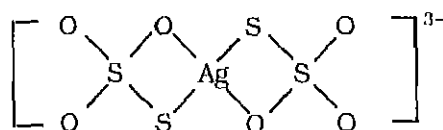
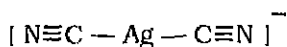
सिल्वर(I) के सभी हैलाइड ज्ञात हैं। फ्लोराइड जल में विलेय है जबकि क्लोराइड, ब्रोमाइड तथा आयोडाइड जल में अविलेय है। सिल्वर(I) ऑक्साइड तथा हाइड्रोफ्लोरिक अम्ल के बीच अभिक्रिया के फलस्वरूप सिल्वर फ्लोराइड बनाया जा सकता है। श्वेत क्लोराइड, पीला ब्रोमाइड तथा आयोडाइड सरलतापूर्वक द्विक अपघटन के फलस्वरूप प्राप्त किया जा सकता है।

$$Ag^+(aq) + X^-(aq) \rightarrow AgX\ (s)\quad (X = Cl, Br \text{ या } I)$$

क्लोराइड तथा ब्रोमाइड अमोनिया में विलेय होकर रैखिक जटिल आयन $[Ag(NH_3)_2]^+$ बना लेते हैं (क्लोराइड अति विलेय है)। प्रकाश रासायनिक विघटन के फलस्वरूप सिल्वर के हैलाइड प्रकाश की उपस्थिति में अदीप्त हो जाते हैं। सिल्वर हैलाइडों के इस गुण का उपयोग फोटोग्राफी में किया जाता है (अनुभाग 9.7.4 का अवलोकन करें)। सिल्वर के सभी हैलाइड थायोसल्फेट तथा साइनाइड विलयन में विलेय होकर सिल्वर(I) थायोसल्फेटों तथा डाइसायनों संकर यौगिक बना लेते हैं।

$$\left[\begin{array}{c} O \quad O \quad S \quad O \\ S \quad Ag \quad S \\ O \quad S \quad O \quad O \end{array} \right]^{3-}$$

डाइथायोसल्फेटोआर्जेंटेट(I) आयन

$$[N{\equiv}C - Ag - C{\equiv}N]^-$$

डाइसायनोआर्जेंटेट(I) आयन

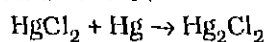
सिल्वर क्लोराइड का उपयोग फोटोग्राफी में मुख्य रूप से लैंटर्न स्लाइड हेतु पेपर की छपाई में किया जाता है। ब्रोमाइड का बड़ी मात्रा में उपयोग फोटोग्राफी फिल्मों तथा प्लेटों के बनाने में किया जाता है। आयोडाइड का मुख्य रूप से उपयोग फोटोग्राफी के लिए कोलाइडी पायस (colloidal emulsion) के बनाने में किया जाता है।

मर्करी हैलाइड्स (Mercury Halides)

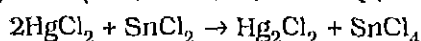
मर्करी दो ऑक्सीकरण अवस्थाओं, (+1) तथा (+2) में हैलाइड बनाता है।

मर्करी (I) हैलाइड्स (Mercury(I) Halides)

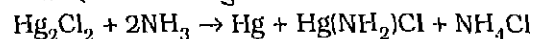
मर्करी(I) के सभी हैलाइड ज्ञात हैं। इनमें से अति सामान्य हैलाइड श्वेत मर्करी(I) क्लोराइड या कैलोमेल (calomel, Hg_2Cl_2) है। इसको मर्करी(II) क्लोराइड तथा मर्करी के मिश्रण को गर्म करके बनाया जाता है।

$$HgCl_2 + Hg \rightarrow Hg_2Cl_2$$

कैलोमेल, मर्करी(II) क्लोराइड के साथ उर्ध्वपातित हो जाता है। मिश्रण को जल से निष्कर्षण कराकर मर्करी(II) क्लोराइड को पृथक कर लिया जाता है। उल्लेखनीय है कि Hg(II) क्लोराइड जल में अल्प विलेय है।

अपचायक (टिन (II) क्लोराइड) दवारा इसकी उपयुक्त मात्रा के साथ मर्करी(II) क्लोराइड का अपचयन करके भी मर्करी(I) क्लोराइड प्राप्त किया जा सकता है।

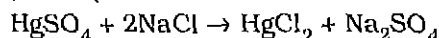
$$2HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

गर्म करने पर, मर्करी(I) क्लोराइड का विघटन मर्करी(II) क्लोराइड तथा मर्करी में हो जाता है।

ठोस मर्करी(I) क्लोराइड पर जलीय अमोनिया विलयन के प्रभाव के फलस्वरूप सूक्ष्म विभाजित मर्करी एवं श्वेत मर्करी ऐमीनोक्लोराइड का मिश्रण प्राप्त होता है, अर्थात् ठोस मर्करी (I) क्लोराइड का असमानुपातन होता है।

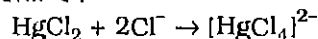
$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow Hg + Hg(NH_2)Cl + NH_4Cl$$

मर्करी(I) क्लोराइड का उपयोग कैलोमेल इलेक्ट्रोड बनाने के लिए किया जाता है।

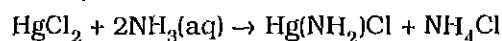
मर्करी (II) हैलाइड्स (Mercury(II) Halides)

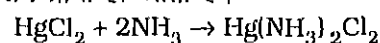
इनमें से सर्वाधिक सामान्य हैलाइड मर्करी(II) क्लोराइड है जो कि *कोरोसिव सब्लीमेट (corrosive sublimate)* के नाम से जाना जाता है, जिसे मर्करी धातु पर क्लोरीन गैस की क्रिया कराकर प्राप्त किया जाता है। इसके अतिरिक्त मर्करी(II) सल्फेट तथा साधारण नमक के मिश्रण को मैंग्नीज डाइऑक्साइड की थोड़ी मात्रा के साथ गर्म करने पर मर्करी(II) क्लोराइड उर्ध्वपातित हो जाता है।

$$HgSO_4 + 2NaCl \rightarrow HgCl_2 + Na_2SO_4$$

मैंग्नीज डाइऑक्साइड, मर्करी(I) क्लोराइड का बनना रोकती है।

मर्करी(II) क्लोराइड श्वेत क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ है परंतु जलीय विलयन से यह रंगहीन सूचीयित रूप में क्रिस्टलित होता है। यह सहसंयोजी यौगिक है। जल में अल्प विलेय है। हाइड्रोक्लोरिल अम्ल की उपस्थिति में इसकी विलेयता में वृद्धि होती है जबकि विलेय टेट्राक्लोरोमर्क्यूरेट (II) संकर आयन प्राप्त होता है।

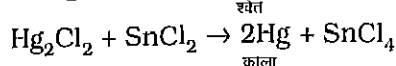
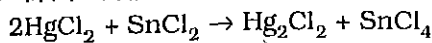
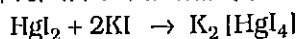
$$HgCl_2 + 2Cl^- \rightarrow [HgCl_4]^{2-}$$

मर्करी(II) क्लोराइड, जलीय अमोनिया से अभिक्रिया करके, मर्करी ऐमीनोक्लोराइड का श्वेत अवक्षेप बना लेता है (*दुर्गलनीय श्वेत अवक्षेप*)

$$HgCl_2 + 2NH_3(aq) \rightarrow Hg(NH_2)Cl + NH_4Cl$$

दुर्गलनीय श्वेत अवक्षेप गर्म करने पर बिना गले हुए विघटित हो जाता है। गैसीय अमोनिया या गैसीय अमोनियम क्लोराइड एवं मर्करी(II) क्लोराइड के बीच अभिक्रिया के परिणामस्वरूप डाइऐमीन मर्करी(II) क्लोराइड का ***संगलनीय श्वेत अवक्षेप*** प्राप्त हो जाता है।

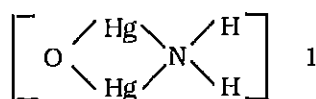
$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightarrow Hg(NH_3)_2Cl_2$$

अन्य अपचायकों, जैसे – फार्मेल्डिहाइड, टिन(II) क्लोराइड, सल्फर डाइऑक्साइड आदि की उपस्थिति में मर्करी(II) क्लोराइड का विलयन अपचित हो जाता है। अपचयन की प्रक्रिया में सर्वप्रथम, श्वेत मर्करी(I) क्लोराइड अवक्षेपित हो

जाता है जबकि अपचायक के अधिक्य में धात्विक मर्करी के बनने के कारण अवक्षेप का रंग काला पड़ जाता है।

$$2HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow \underset{\text{श्वेत}}{Hg_2Cl_2} + SnCl_4$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow \underset{\text{काला}}{2Hg} + SnCl_4$$

मर्करी(II) क्लोराइड के विलयन में पोटैशियम आयोडाइड मिलाने पर सिंदूरी रंग का मर्करी(II) आयोडाइड का अवक्षेप प्राप्त होता है। मर्करी को आयोडीन की उचित मात्रा के साथ पीस कर भी मर्करी(II) आयोडाइड बनाया जा सकता है, मर्करी(II) आयोडाइड यद्यपि जल में अल्प विलेय है परंतु पोटैशियम आयोडाइड विलयन में सरलतापूर्वक विलेय होकर आयडो संकर बना लेता है।

$$HgI_2 + 2KI \rightarrow \underset{\text{पोटैशियम टेट्राआयडोमर्क्यूरेट(II)}}{K_2[HgI_4]}$$

पोटैशियम टेट्राआयडो संकर, $K_2[HgI_4].2H_2O$ एक हल्के पीले रंग का क्रिस्टलीय पदार्थ है। जल तथा एल्कोहॉल में आसानी से विलेय है। संकर यौगिक, पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में घुलकर नेस्लर अभिकर्मक (Nessler's reagent) बनाता है। नेस्लर अभिकर्मक अमोनिया के साथ मिलकर भूरा अवक्षेप या भूरा रंग बना देता है, जो कि मियाँक्षारक (Millon's base) के आयोडाइड के बनने के कारण होता है। मियाँक्षारक $Hg_2NI.H_2O$ के आयोडाइड की संरचना निम्नवत् है।

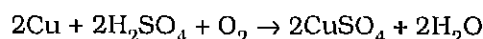
$$\left[O \begin{matrix} \diagup Hg \diagdown \\ \diagdown Hg \diagup \end{matrix} N \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix} \right] \quad 1$$

मर्करी(II) आयोडाइड का उपयोग चर्म संक्रमण रोगों के उपचार तथा नेस्लर अभिकर्मक के बनाने में किया जाता है।

9.7.3 ऑक्सो अम्लों के लवण (Salts of Oxoacids)

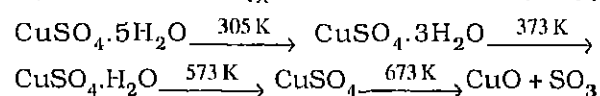
प्रथम् श्रेणी के उच्च तत्व कम से कम एक स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं, जो कि स्थायी हाइड्रेट धनायन एवं ऑक्सो अम्ल के लवणों की रचना करते हैं। द्वितीय एवं तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्व कुछ ही साधारण धनायन की रचना करते हैं, जिसके फलस्वरूप इन तत्वों के ऑक्सो लवणों की संख्या कम पाई जाती है। दूसरी तरफ बड़ी संख्या में जो प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के संकर यौगिक ज्ञात हैं वे भारी तत्वों के लिए लगभग अनुपस्थित से हैं। नीचे कुछ ऑक्सो लवणों के बारे में विवरण दिया जा रहा है।

कॉपर सल्फेट (Copper Sulphate)

कॉपर(II) का सबसे सामान्य लवण *नीला थोथा* (blue vitriol), कॉपर सल्फेट $CuSO_4.5H_2O$ है। औद्योगिक स्तर पर इसका निर्माण रद्दी कॉपर एवं तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के विलयन में वायु के झोंको को प्रभावित करके किया जाता है।

$$2Cu + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O$$

प्राप्त कॉपर(II) सल्फेट में आयरन(II) सल्फेट की अशुद्धियाँ मिली रहती हैं। आयरन(II) सल्फेट को आयरन(III) सल्फेट में ऑक्सीकृत कर लिया जाता है, जो क्रिस्टलीकरण के पश्चात् विलयन में अवशेष रह जाता है तथा पेंटाहाइड्रेट $CuSO_4.5H_2O$ क्रिस्टलित हो जाता है।

क्रिस्टलीय कॉपर सल्फेट जल में आसानी से विलेय है। यह ऐल्कोहॉल में अविलेय है। जलीय विलयन से कॉपर सल्फेट का अवक्षेपण जलीय विलयन में एल्कोहॉल डालकर किया जाता है। गर्म करने पर पेंटाहाइड्रेट निम्न चरणों में विघटित होता है।

$$CuSO_4.5H_2O \xrightarrow{305\,K} CuSO_4.3H_2O \xrightarrow{373\,K}$$
$$CuSO_4.H_2O \xrightarrow{573\,K} CuSO_4 \xrightarrow{673\,K} CuO + SO_3$$

क्रिस्टलीय कॉपर(II) सल्फेट के वर्ग समतलीय संरचना में वर्ग के केंद्र पर जल के चार अणु केंद्रीय कॉपर धनायन से उपसहसंयोजित होते हैं परंतु पाँचवा जल का अणु हाइड्रोजन बंध द्वारा सल्फेट आयन तथा उपसहसंयोजित जल के अणुओं के बीच जुड़ा रहता है। पाँचवा हाइड्रोजन बंधित जल का अणु क्रिस्टल जालक के अंदर अंतःस्थापित रहता है, जिसके कारण इसको आसानी से निकाला नहीं जा सकता है।

प्रबल विद्युत्धनीय धातुओं के सल्फेट से कॉपर(II) सल्फेट संयोग कर पूर्ण रूप से अभिलक्षणित द्विक लवणों की रचना करता है। इन द्विक लवणों के प्रकार हैं $M^1{}_2SO_4.CuSO_4.6H_2O$ जो कि हरे नीले रंग के होते हैं, $(NH_4)_2SO_4.CuSO_4.6H_2O$। ये द्विक लवण, द्विसंयोजी धातुओं Fe, Co, Ni के द्विक लवणों के समाकृतिक (isomorphous) होते हैं। कॉपर(II) सल्फेट का जलीय विलयन जल अपघटित होकर क्षारीय कॉपर सल्फेट बना लेता है।

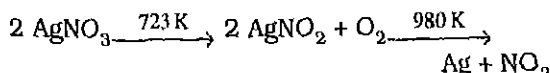
यदि कॉपर(II) सल्फेट के जलीय विलयन को अमोनिया द्वारा संतृप्त कर दिया जाता है तो विलयन का वाष्पीकरण करने पर नीले रंग का जटिल यौगिक $[Cu(NH_3)_4]SO_4.H_2O$ क्रिस्टलित हो जाता है।

कॉपर(II) सल्फेट का उपयोग कॉपर लेपन विद्युत् लेपन, रोगाणुनाशी (germicide) तथा कवकनाशी (fungicide) के रूप में किया जाता है। [बोर्दो मिश्रण, (Bordeaux mixture), कॉपर सल्फेट $CuSO_4$ तथा $Ca(OH)_2$ का मिश्रण होता है।]

सिल्वर नाइट्रेट (Silver Nitrate, $AgNO_3$)

तकनीकी रूप से सिल्वर के यौगिकों में अति महत्त्वपूर्ण यौगिक सिल्वर नाइट्रेट है। तनु नाइट्रिक अम्ल में धात्विक सिल्वर को घोलकर सिल्वर नाइट्रेट प्राप्त किया जाता है। विलयन से इसका क्रिस्टलीकरण बड़े साइज के रोम्बिक

प्लेटों के रूप में होता है। इसका गलनांक 482 K है। यह आर्द्रताग्राही (hygroscopic) नहीं है। जल में इसकी विलेयता अत्यधिक है। तापमान में वृद्धि के साथ-साथ इसकी विलेयता में भी वृद्धि होती है। (323K तापमान पर सिल्वर नाइट्रेट की विलेयता 400 ग्राम प्रति 100 ग्राम जल में है तथा 373 K तापमान पर इसकी विलेयता 910 ग्राम प्रति 100 ग्राम जल में हो जाती है)। सिल्वर नाइट्रेट का जलीय विलयन प्रकाश की उपस्थिति में विघटन के प्रति सुग्राही है। गर्म करने पर यह दो चरणों में विघटित हो जाता है।

$$2\,AgNO_3 \xrightarrow{723\,K} 2\,AgNO_2 + O_2 \xrightarrow{980\,K} Ag + NO_2$$

सिल्वर नाइट्रेट का विघटन कार्बनिक पदार्थों, जैसे ग्लूकोज, कागज, चर्म तथा कार्क द्वारा भी हो जाता है। कार्बनिक उत्तकों (tissues) पर इसका प्रभाव कास्टिक तथा विनाशकारी है।

सिल्वर नाइट्रेट का बड़ी मात्रा में उपयोग प्रकाशीय सुग्राही प्लेटों, फिल्मों तथा पेपर के उत्पादन में किया जाता है। प्रयोगशाला में इसका उपयोग हैलाइड के पहचान के लिए वर्ग अभिकर्मक के रूप में किया जाता है। कम मात्रा में इसका उपयोग औषधि के रूप में तंत्रिक रोग में किया जाता है। सिल्वर नाइट्रेट विलयन का उपयोग कपड़ों आदि पर निशान लगाने के लिए भी किया जाता है। सिल्वर नाइट्रेट का उपयोग दर्पणों के रजतीकरण के लिए भी किया जाता है।

9.7.4 फोटोग्राफी (Photography)

फोटोग्राफी प्लेट या फिल्म मुख्य रूप से सिल्वर हैलाइड (बहुधा सिल्वर ब्रोमाइड) का जल तथा जिलेटिन में पायस (emulsion) है, जिसका लेपन कांच या सेलुलाइड शीट पर लगा होता है। पायस को गर्म पानी (जिसमें पोटैशियम आयोडाइड अल्प मात्रा में मिला होता है) में सिल्वर नाइट्रेट, जिलेटिन तथा पोटैशियम ब्रोमाइड के विलयन को मिलाकर तैयार किया जाता है। सिल्वर ब्रोमाइड थोड़ा आयोडाइड लिए हुए अवक्षेपित हो जाता है तथा गर्म मिश्रण को थोड़ी देर के लिए ऐसे ही छोड़ दिया जाता है। यह प्रक्रिया पक्वन की प्रक्रिया (ripening) कहलाती है तथा पायस को प्रकाश के प्रति अधिक सुग्राही बना देती है। पायस को ठंडा कर जमने दिया जाता है। तत्पश्चात् इसे पानी से धो दिया जाता है, जिससे कि धुला हुआ पदार्थ निकल जाए। इसके बाद इसे गला दिया जाता है तथा गलित पदार्थ को कांच तथा सेलुलाइड शीट पर लगाकर सुखा लिया जाता है। जब प्लेट या फिल्म तैयार हो जाती है तो विभिन्न चरणों में फोटोग्राफी की प्रक्रिया आरंभ की जाती है, जो कि इस प्रकार हैं : (1) अपावरण (Exposure); (2) विकासन (Developing); (3) स्थायीकरण (Fixing); और (4) प्रिंटिंग (Printing)।

अपावरण (Exposure)

फोटोग्राफिक प्लेट अथवा फिल्म का वस्तुओं के प्रति अपावरण किया जाता है। इस प्रक्रिया में फिल्म पर लगी सिल्वर हैलाइड का अल्तर विघटित हो जाता है, जिसके फलस्वरूप सिल्वर के अतिसूक्ष्म कण बन जाते हैं तथा हैलोजन, जिलेटिन से संयोग कर लेता है।

विकासन (Developing)

फिल्म को कार्बनिक अपचायक में डालकर विकसित किया जाता है, जबकि और अधिक सिल्वर ब्रोमाइड अपचित हो जाता है। अपचयन की दर, अपावरण अवधि में प्रदीपन की तीव्रता पर निर्भर करती है। इस प्रकार फिल्म का वह भाग जिसको प्रबल रूप से प्रदीप्त किया गया था, वह अदीप्त हो जाता है। यहीं पर सर्वप्रथम गुप्त प्रतिबिंब (latent image) का तीव्रीकरण हो जाता है, जो अल्प अपावरण अवधि की अनुमति देता है तथा फोटोग्राफी में सिल्वर हैलाइड के अद्वितीय स्थान का कारण है।

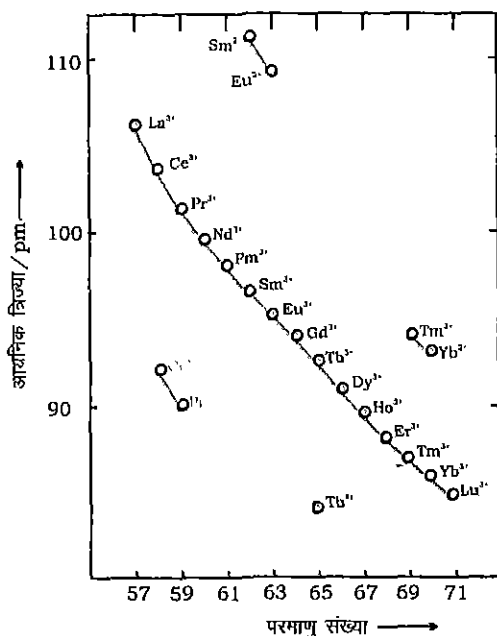
स्थायीकरण (Fixing)

विकासन प्रक्रिया के पश्चात् फिल्म को सोडियम थायोसल्फेट विलयन (हाइपो hypo) से धोया जाता है, जो अपरिवर्तित सिल्वर हैलाइड को संकर यौगिक $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ के रूप में परिवर्तित कर देता है। इस प्रकार नेगेटिव तैयार हो जाता है *तथा दिन के प्रकाश में उपयोग में लाया जा सकता है।*

नेगेटिव से प्रिंट तैयार करने के लिए प्रकाश को इससे सिल्वर ब्रोमाइड युक्त फोटोग्राफिक पेपर पर डाला जाता है जिसका उपचार नेगेटिव की भांति किया जाता है। इस प्रकार नेगेटिव प्रतिबिंब का प्रत्यावर्तन हो जाता है।

आंतरिक संक्रमण तत्व (*f*-ब्लॉक)
The Inner Transition Elements (*f*-Block)

f-ब्लॉक की दो श्रेणियाँ हैं : लैंथेन्वायड (लैंथेनम के बाद वाले 14 तत्वों की श्रेणी) तथा एक्टीन्वायड (ऐक्टिनियम के बाद वाले 14 तत्वों की श्रेणी)। चूँकि लैंथेनम तथा लैंथेन्वायड तत्वों में सन्निकटता पाई जाती है अतः लैन्थेन्वायड तत्वों की चर्चा में लैंथेनम भी सम्मिलित रहता है तथा इन तत्वों के लिए सामान्य संकेत Ln का प्रयोग किया जाता है। इसी प्रकार एक्टीन्वायड तत्वों की चर्चा में ऐक्टिनियम भी सम्मिलित रहता है। संक्रमण श्रेणी की तुलना में लैंथेन्वायड के सदस्य आपस में अधिक सन्निकट समानताएँ प्रदर्शित करते हैं। इन तत्वों की एक स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था होती है। लैंथेन्वायड श्रेणी के तत्वों की समानताओं की तुलना में इस श्रेणी के तत्वों के साइज तथा नाभिकीय आवेश में हुए अल्प परिवर्तन के प्रभाव इनकी समीक्षा करने का उत्तम अवसर प्रदान करते हैं। दूसरी

तरफ एक्टीन्वायड श्रेणी के तत्वों की रसायन अत्यधिक जटिल है। यह जटिलता दो कारणों से है। पहला कारण इन तत्वों के ऑक्सीकरण अवस्थाओं का विस्तृत परास है। दूसरा आंशिक कारण इन तत्वों के रेडियोधर्मी गुण, जो इन तत्वों के अध्ययन में कठिनाइयाँ उत्पन्न करते हैं।

चित्र 9.6 त्रिधनीय लैंथेन्वायडों की आयनिक त्रिज्याएँ

9.8 लैंथेन्वायड (The Lanthanoids)

लैंथेनम एवं लैंथेन्वायड (जिसके लिए सामान्य संकेत Ln का उपयोग किया गया है) के नाम, संकेत, परमाणुओं एवं कुछ आयनिक अवस्थाओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, परमाण्वीय एवं आयनिक त्रिज्याओं के मान सारणी 9.6 में दिए गए हैं।

इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Electronic Configuration)

सारणी 9.6 से स्पष्ट है कि इन परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में $6s^2$ उभयनिष्ठ है परंतु $4f$ ऊर्जा स्तर पर परिवर्तित निवेश है, यद्यपि इन सभी तत्वों के त्रिधनीय इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (लैंथेन्वायड की अति स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था) का स्वरूप $4f^n$ है (बढ़ते हुई परमाणु क्रमांक के साथ $n = 1$ से 14 तक)

परमाण्वीय एवं आयनिक साइज (Atomic and Ionic Sizes)

लैंथेनम से ल्यूटीशियम तक के तत्वों के परमाण्वीय एवं आयनिक त्रिज्याओं में समग्र ह्रास **(लैंथेन्वायड संकुचन)** लैंथेन्वायड तत्वों के रसायन का एक विशिष्ट लक्षण है। इसका प्रमुख रूप से प्रभाव तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों के रसायन में देखने को मिलता है। परमाणु त्रिज्याओं के मानों (धातुओं की संरचनाओं से व्युत्पन्न) में पाई गई ह्रास नियमित नहीं है जैसा कि नियमित M^{3+} आयनों में देखने को मिलता है (चित्र 9.6)। यह संकुचन ठीक वैसे ही है जैसा कि संक्रमण श्रेणी में पाया गया है तथा कारण भी समान है अर्थात् एक ही

सारणी 9.6 : लैंथेनम एवं लैंथेन्वायड के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास एवं त्रिज्याएं

			इलेक्ट्रॉनिक विन्यास*				त्रिज्या/pm	
परमाणु क्रमांक	नाम	संकेत	Ln	Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}	Ln	Ln^{3+}
57	लैंथेनम	La	$5d^16s^2$	$5d^1$	$4f^0$		187	106
58	सीरियम	Ce	$4f^15d^16s^2$	$4f^2$	$4f^1$	$4f^0$	183	103
59	प्रेजियोडिमियम	Pr	$4f^36s^2$	$4f^3$	$4f^2$	$4f^1$	182	101
60	नियोडिमियम	Nd	$4f^46s^2$	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$	181	99
61	प्रोमिथियम	Pm	$4f^56s^2$	$4f^5$	$4f^4$		181	98
62	सेमिरियम	Sm	$4f^66s^2$	$4f^6$	$4f^5$		180	96
63	यूरोपियम	Eu	$4f^76s^2$	$4f^7$	$4f^6$		199	95
64	गैडोलिनियम	Gd	$4f^75d^16s^2$	$4f^75d^1$	$4f^7$		180	94
65	टर्बिअम	Tb	$4f^96s^2$	$4f^9$	$4f^8$	$4f^7$	178	92
66	डिस्प्रोसियम	Dy	$4f^{10}6s^2$	[illegible]	$4f^9$	$4f^8$	177	91
67	होल्मियम	Ho	$4f^{11}6s^2$	[illegible]	$4f^{10}$		176	89
68	अर्बियम	Er	$4f^{12}6s^2$	[illegible]	$4f^{11}$		175	88
69	थूलियम	Tm	$4f^{13}6s^2$	[illegible]	$4f^{12}$		174	87
70	इटर्बियम	Yb	$4f^{14}6s^2$	[illegible]	$4f^{13}$		173	86
71	ल्यूटीशियम	Lu	$4f^{14}5d$ [illegible]	[illegible]	$4f^{14}$	–	–	–

*[Xe] क्रोड के बाहर वाले इलेक्ट्रॉन इंगित किए गए हैं।

उपकोश में एक इलेक्ट्रॉन का दूसरे इलेक्ट्रॉन द्वारा अपूर्ण परिरक्षण प्रभाव (shielding effect)। फिर भी एक d-इलेक्ट्रॉन की दूसरी d-इलेक्ट्रॉन के परिरक्षण प्रभाव की तुलना में एक $4f$ इलेक्ट्रॉन का दूसरे $4f$-इलेक्ट्रॉन द्वारा परिरक्षण प्रभाव कम पाया जाता है तथा श्रेणी में बढ़ते हुए नाभिकीय आवेश के कारण बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ परमाणुओं के साइज में एक नियमित ह्रास पाई जाती है।

लैंथेन्वायड श्रेणी के संकुचन का संचयी प्रभाव, लैंथेन्वायड संकुचन (lanthanoid contraction) कहलाता है, जिसके कारण तृतीय संक्रमण श्रेणी के तत्वों की त्रिज्याओं के मान दूसरी संक्रमण श्रेणी के संगत तत्वों की त्रिज्याओं के मान के बराबर हो जाते हैं। Zr (त्रिज्या 160 pm) तथा Hf (त्रिज्या 159 pm) के त्रिज्याओं का लगभग बराबर मान लैंथेन्वायड संकुचन का परिणाम है। इसी कारण इन धातुओं की प्रकृति में उपस्थिति साथ-साथ पाई जाती है। इस प्रकार जिरकोनियम तथा हैफनियम का पृथक्करण कठिन हो जाता है।

रंग तथा अनुचुंबकत्व (Colour and Paramagnetism)

अनेक त्रिसंयोजी लैंथेन्वायड आयन ठोस अवस्था तथा विलयन में रंगीन होते हैं। इन आयनों का रंग f-इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण होता है। La^{3+} तथा Lu^{3+} आयनों में कोई रंगीन नहीं है परंतु शेष लैंथेन्वायड तत्व रंगीन हैं फिर भी अवशोषण बैंड संभवतः f-उपकोश के अंदर उत्तेजना के फलस्वरूप संकीर्ण हैं।

f^0 (La^{3+} तथा Ce^{4+}) एवं f^{14} (Yb^{2+} तथा Lu^{3+}) के अतिरिक्त अन्य लैंथेन्वायड आयन अनुचुंबकीय (paramagnetic) है। नियोडिमियम में अनुचुंबकीय गुण उच्चतम है।

आयनन एंथैल्पी (Ionisation Enthalpy)

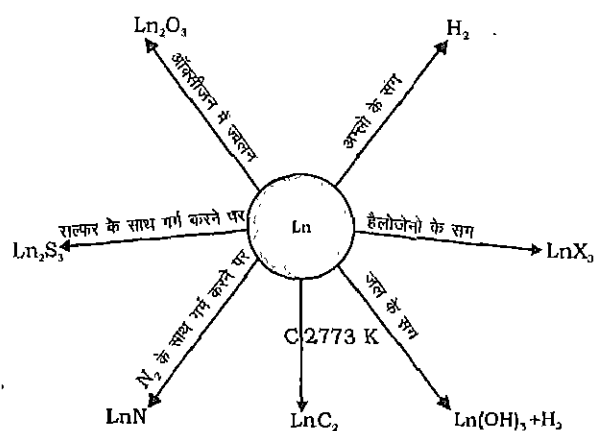
लैंथेन्वायड के लिए प्रथम आयनन एंथैल्पी का मान लगभग 600 kJ mol^{-1} है। द्वितीय आयनन एंथैल्पी का मान लगभग 1200 kJ mol^{-1} है, जो कैल्सियम के साथ तुलनात्मक है। तृतीय आयनन एंथैल्पी के मानों की विभिन्नता से यह निष्कर्ष निकलता है कि विनिमय एंथैल्पी दृष्टिकोण (जैसा कि प्रथम संक्रमण श्रेणी के $3d$ उपकोश में) रिक्त, अर्धपूरित तथा पूर्णपूरित f-अपकोश को कुछ सीमा तक स्थायित्व प्रदान करती है, जैसा कि लैंथेनम, गैडोलिनियम तथा ल्यूटीशियम के तृतीय आयनन एंथैल्पी के अप्रसामान्यतः निम्न मानों से स्पष्ट है।

ऑक्सीकरण अवस्थाएँ (Oxidation States)

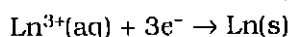
लैंथेन्वायड में La^{3+} तथा Ln(III) यौगिकों के प्रमुख स्पीशीज हैं। यद्यपि कभी-कभी (+2) या (+4) आयन, ठोस अथवा विलयन में उपस्थित रहते हैं। इस प्रकार की अनियमितता (जैसा कि आयनन एंथैल्पी में) रिक्त, अर्धपूरित तथा पूर्णपूरित f-उपकोशों के अतिरिक्त स्थायित्व के कारण पाई जाती है। अतः Ce^{IV} की रचना उत्कृष्ट गैस के विन्यास के अनुकूल है परंतु प्रबल ऑक्सीकारक होने के कारण $Ce^{(IV)}$ का परिवर्तन $Ce^{(III)}$ में हो जाता है। Ce^{4+}/Ce^{3+} के $E^{\ominus}$ का मान +1.74 V है, जो जल को ऑक्सीकृत करने के लिए अनुकूल है परंतु अभिक्रिया दर बहुत धीमी है, जिसके कारण यह एक उत्तम वैश्लेषिक अभिकर्मक का कार्य करता है। Pr, Nd, Tb तथा Dy ऑक्सीकरण अवस्था (+4), मात्र MO_2 ऑक्साइड्स में दर्शाते हैं। Eu^{2+} का बनना दो s-इलेक्ट्रॉनों के परित्याग के कारण होता है अर्थात् f^7 विन्यास इस आयन की रचना का कारण होता है। Eu^{2+} एक प्रबल अपचायक है, जो सामान्य (+3) ऑक्सीकरण अवस्था में परिवर्तित हो जाता है। इसी प्रकार Yb^{2+}, जिसका विन्यास f^{14} है, एक अपचायक का कार्य करता है। Tb^{IV} का f-उपकोश अर्धपूरित है तथा यह ऑक्सीकारक का कार्य करता है। सेमिरियम का स्वभाव बिल्कुल यूरोपियम के स्वभाव की तरह है, जो (+2) तथा (+3) ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करता है।

गुण एवं उपयोग (Properties and Uses)

सभी लैंथेन्वायड्स रजत की भांति श्वेत मृदु धातुएँ हैं। वायु के प्रभाव में ये धातुएँ मलीन हो जाती हैं। परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ इन धातुओं की कठोरता में भी वृद्धि होती है। सेमेरियम, स्टील के समान कठोर है। इनका गलनांक 1000 K तथा 1200 K के बीच है। इनकी प्रारूपी धात्विक संरचनाएँ होती हैं। ये धातुएँ ऊष्मा तथा विद्युत् की सुचालक होती हैं। Eu तथा Yb के अतिरिक्त एवं कभी-कभी Sm तथा Tm को छोड़कर इन धातुओं के घनत्वों तथा गुणों में नियमित रूप से परिवर्तन पाया जाता है।

रासायनिक स्वभाव के संदर्भ में श्रेणी के आरंभ में, श्रेणी के आरंभ वाले सदस्य कैल्सियम की तरह मुख्य रूप से अभिक्रियाशील हैं परंतु बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ ये धातुएँ एलुमिनियम की तरह व्यवहार करती हैं।

चित्र 9.7 लैंथेन्वायड की रासायनिक अभिक्रियाएँ

लैंथेन्वायड्स की अर्ध-अभिक्रियाओं के लिए $E^\ominus$ का मान

$$Ln^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Ln(s)$$

–2.2 से –2.4 V के परास में है। यूरोपियम के लिए $E^\ominus$ का मान –2.0 वोल्ट है, यद्यपि मान में यह एक छोटा-सा ही परिवर्तन है। हाइड्रोजन गैस के वातावरण में मंद गति से गर्म करने पर धातुएँ, हाइड्रोजन से संयोग कर लेती हैं।

कार्बन के साथ गर्म करने पर धातुएँ कार्बाइड्स Ln_3C, Ln_2C_3 एवं LnC_2 बना लेती है। तनु अम्लों से धातुएँ अभिक्रिया करके हाइड्रोजन गैस मुक्त करती हैं। हैलोजेन के वातावरण में जलकर ये धातुएँ हैलाइड्स बना लेती हैं। लैंथेन्वायड्स, ऑक्साइड्स M_2O_3 तथा हाइड्रॉक्साइड्स $M(OH)_3$ बनाती है। उल्लेखनीय है कि ये हाइड्रॉक्साइड निश्चित यौगिक होते हैं, न कि हाइड्रेटिड ऑक्साइड/क्षारीय मृदा धातुओं के ऑक्साइड तथा हाइड्रॉक्साइड की भाँति लैंथेन्वायड के हाइड्रॉक्साइड क्षारीय होते हैं। इनकी सामान्य अभिक्रियाए चित्र 9.7 में प्रदर्शित की गई हैं:

लैंथेन्वायड्स का एक मात्र उत्तम उपयोग प्लेट तथा पाइप बनाने के लिए निम्न मिश्रातु इस्पात के उत्पादन में है। इसका उदाहरण *मिश्र धातु* (mischmetall) है, जिसके अवयव लैंथेन्वायड धातु (~ 95%), आयरन (~5%) तथा S, C, Ca तथा Al की अल्पमात्रा है। मिश्र धातु का उपयोग मैग्नीशियम आधारित मिश्र धातु है, जिसको बंदूक की गोली, कवच या खोल तथा हल्का पिलंट बनाने के लिए प्रयोग में लाया जाता है। लैंथेन्वायड्स के मिश्रित ऑक्साइडों का उपयोग पेट्रोलियम भंजन के लिए उत्प्रेरक के रूप में किया जाता है। लैंथेन्वायड्स के कुछ ऑक्साइडों का उपयोग *फॉस्फोर* के रूप में टेलीविज़न पर्दा तथा प्रतिदीप्ति सतहों में किया जाता है।

9.9 ऐक्टीन्वायड्स (The Actinoids)

Th से Lr तक के चौदह तत्व एक्टीन्वायड श्रेणी में आते हैं। इन तत्वों के नाम, संकेत तथा कुछ गुणधर्म सारणी 9.7 में दिए गए हैं।

यद्यपि प्रकृति में उपस्थित तत्वों तथा आरंभ वाले तत्वों की अर्ध-आयु अपेक्षतया अधिक होती है परंतु बाद वाले सदस्यों की अर्ध-आयु की परास दिनों से मिनट तक होती है। लारेंसियम (Z = 103) की अर्ध-आयु 3 मिनट की है। अर्ध-आयु की यह अल्प अवधि तथा धातुओं के रेडियोधर्मी के गुण एक्टीन्वायड श्रेणी के तत्वों के अध्ययन में कठिनाइयाँ उत्पन्न करते हैं।

इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Electronic Configuration)

सभी एक्टीन्वायड धातुओं में $7s^2$ विन्यास की उपस्थिति पाई जाती है तथा $5f$ एवं $6d$ उपकोशों में परिवर्तीय निवेश होता है। चौदह इलेक्ट्रॉनों का निवेश $5f$ उपकोश में होता है परंतु

सारणी 9.7 : ऐक्टिनियम तथा ऐक्टीन्वायड्स के कुछ गुण

			इलेक्ट्रॉनिक विन्यास*			त्रिज्या/pm	
परमाणु क्रमांक	नाम	संकेत	M	M^{3+}	M^{4+}	M^{3+}	M^{4+}
89	ऐक्टिनियम	Ac	$6d^17s^2$	$5f^0$		111	
90	थोरियम	Th	$6d^27s^2$	$5f^1$	$5f^0$		99
91	प्रोटैक्टिनियम	Pa	$5f^26d^17s^2$	$5f^2$	$5f^1$		96
92	यूरेनियम	U	$5f^36d^17s^2$	$5f^3$	$5f^2$	103	93
93	नेप्टूनियम	Np	$5f^46d^17s^2$	$5f^4$	$5f^3$	101	92
94	प्लूटोनियम	Pu	$5f^67s^2$	$5f^5$	$5f^4$	100	90
95	ऐमेरिशियम	Am	$5f^77s^2$	$5f^6$	$5f^5$	99	89
96	क्यूरियम	Cm	$5f^76d^17s^2$	$5f^7$	$5f^6$	99	88
97	बर्केलियम	Bk	$5f^97s^2$	$5f^8$	$5f^7$	98	87
98	कैलिफोर्नियम	Cf	$5f^{10}7s^2$	$5f^9$	$5f^8$	98	86
99	आइंसटाइनियम	Es	$5f^{11}7s^2$	$5f^{10}$	$5f^9$	–	–
100	फर्मियम	Fm	$5f^{12}7s^2$	$5f^{11}$	$5f^{10}$	–	–
101	मेंडेलीवियम	Md	$5f^{13}7s^2$	$5f^{12}$	$5f^{11}$	–	–
102	नोबोलियम	No	$5f^{14}7s^2$	$5f^{13}$	$5f^{12}$	–	–
103	लारेंसियम	Lr	$5f^{14}6d^17s^2$	$5f^{14}$	$5f^{13}$	–	–

*[Rn] क्रोड के बाहर वाले इलेक्ट्रॉन इंगित किए गए हैं।

यह आवश्यक नहीं है कि प्रत्येक इलेक्ट्रॉन का प्रवेश थोरियम ($Z = 90$) के आगे वाले तत्वों में नियमित रूप से होता जाए। परमाणु क्रमांक 103 तक पहुंचने पर 5*f*-उपकोश पूर्ण रूप से पूरित हो जाता है। लैंथेन्वायड के समान एक्टीन्वायड के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में असमानताएँ, 5*f*-उपकोश में उपस्थित f^0, f^7 तथा f^{14} के स्थायित्व से संबंधित है। इस प्रकार Am तथा Cm का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्रमशः [Rn] $5f^7 7s^2$ तथा [Rn]$5f^7 6d^1 7s^2$ है। *d*-ऑर्बिटल के असमान तरंग फलन के कोणीय भाग के संदर्भ में 5*f* ऑर्बिटल तथा 4*f* ऑर्बिटल में समानता पाई जाती है, जिसके फलस्वरूप 5*f* ऑर्बिटल के इलेक्ट्रॉनों की भागीदारी, बंधों के निर्माण में महत्त्वपूर्ण हो जाती है।

ऑक्सीकरण अवस्थाएं (Oxidation States)

एक्टीन्वायड श्रेणी के तत्वों के लिए ऑक्सीकरण अवस्थाओं का परास अधिक है। आंशिक रूप से इसका एक कारण 5*f*, 6*d* तथा 7*s* के स्तरों की तुलनात्मक ऊर्जा है। एक्टीन्वायड श्रेणी के तत्वों की ज्ञात ऑक्सीकरण अवस्थाएं, सारणी 9.8 में दर्शाई गई हैं।

सारणी 9.8 से स्पष्ट है कि एक्टीन्वायड श्रेणी के तत्वों की सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था (+3) है। श्रेणी के प्रारंभिक अर्ध-भाग वाले तत्व सामान्यतया उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करते हैं। उदाहरणार्थ, Th में उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था (+4) से बढ़कर Pa, U तथा Np में क्रमशः +5, +6 तथा +7 तक पहुंच जाती है परंतु बाद के तत्वों में ऑक्सीकरण संख्याएँ घटती हैं (सारणी 9.8)।

(+3) ऑक्सीकरण की अपेक्षा तत्वों द्वारा (+4) ऑक्सीकरण अवस्था में अधिक यौगिकों के बनाने की क्षमता के संदर्भ में एक्टीन्वायड तथा लैंथेन्वायड में समानताएँ पाई जाती हैं। फिर भी एक्टीन्वायड्स में (+3) तथा (+4) आयन जल अपघटित हो जाते हैं। एक्टीन्वायड के प्रारंभ वाले तत्वों एवं बाद वाले तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्थाओं में विशेष रूप से विषमता तथा विभिन्नता पाई जाती है, जिसके कारण ऑक्सीकरण संख्या के संदर्भ में एक्टीन्वायड तत्वों के रसायन की समीक्षा करना संतोषजनक नहीं होगा।

चुंबकीय गुण (Magnetic Properties)

लैंथेन्वायड श्रेणी के तत्वों की तुलना में एक्टीन्वायड श्रेणी के तत्वों के चुंबकीय गुण अधिक जटिल हैं। उल्लेखनीय है कि 5*f* के अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के संदर्भ में एक्टीन्वायड तत्वों के चुंबकीय प्रवृत्ति में परिवर्तन तथा लैंथेन्वायड्स में हुए परिवर्तन समानांतर है परंतु लैंथेन्वायड तत्वों में चुंबकीय प्रवृत्ति अधिक पाई जाती है।

आयनिक साइज (Ionic Sizes)

आयनिक साइज के संदर्भ में एक्टीन्वायड तत्वों तथा लैंथेन्वायड तत्वों में समान प्रवृत्ति पाई जाती है। श्रेणी में परमाणुओं तथा M^{3+} आयनों के साइज में क्रमिक ह्रास पाई जाती है जिसको कि एक्टीन्वायड संकुचन (लैंथेन्वायड संकुचन की तरह) के रूप में संदर्भित किया जा सकता है। संकुचन यद्यपि तत्व से तत्व की ओर बढ़ता जाता है जो कि 5*f* इलेक्ट्रॉनों के अल्प परिरक्षण प्रभाव (shielding effect) के कारण है।

आयनन एंथैल्पी (Ionisation Enthalpy)

एक्टीन्वायड श्रेणी के तत्वों के व्यवहार से स्पष्ट है कि प्रारंभ वाले एक्टीन्वायड श्रेणी के तत्वों के आयनन एंथैल्पी के मान (यद्यपि कि इनका सही मान ज्ञात नहीं है) आरंभिक लैंथेन्वायड श्रेणी के तत्वों की तुलना में निम्न है। यह उचित भी प्रतीत होता है कारण कि जब 5*f* ऑर्बिटलों की पूर्ति इलेक्ट्रॉनों द्वारा होती है तब इन ऑर्बिटलों का बंधन, इलेक्ट्रॉनों के आंतरिक क्रोड में कम होता है। इस प्रकार संगत लैंथेन्वायड्स के 4*f* इलेक्ट्रॉन की तुलना में एक्टीन्वायड के 5*f* इलेक्ट्रॉन नाभिकीय आवेश द्वारा अधिक परिरक्षित हो जाते हैं।

बाह्य इलेक्ट्रॉनों के शिथिल बंधनों के कारण, ये इलेक्ट्रॉन एक्टीन्वायड श्रेणी के तत्वों में बंधन बनाने के लिए Np तक उपलब्ध हो जाते हैं, परंतु लैंथेन्वायड्स में केवल सीरियम के लिए उपलब्ध हैं।

भौतिक एवं रासायनिक गुण (Physical and Chemical Properties)

एक्टीन्वायड धातुएँ देखने में रजतीय लगती हैं परंतु ये धातुएँ विभिन्न प्रकार की संरचनाएँ दर्शाती हैं। संरचनात्मक

सारणी 9.8 : ऐक्टिनियम तथा ऐक्टिन्वायड्स की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cs	Es	Fm	Md	No	Lr
3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4						
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7									

परिवर्तीयता, धात्विक त्रिज्याओं में अनियमितता के कारण है जो कि लैंथेन्वायड धातुओं की तुलना में कहीं अधिक पाई जाती है।

एक्टीन्वायड्स अत्यधिक क्रियाशील धातुएं हैं, मुख्य रूप से जब ये सूक्ष्म विभाजित होती हैं। उदाहरणार्थ, इन धातुओं पर उबलते हुए पानी के प्रभाव के कारण ऑक्साइड तथा हाइड्राक्साइड का मिश्रण प्राप्त होता है। मध्यम तापमान पर एक्टीन्वायड्स बहुत से अधातुओं के साथ संयोग कर लेती हैं। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा सभी धातुएँ प्रभावित हो जाती हैं। नाइट्रिक अम्ल द्वारा, धातुएँ मंद रूप से प्रभावित होती हैं कारण कि इन धातुओं पर रक्षी ऑक्साइड की सतह जम जाती है। क्षारों का धातुओं पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।

विभिन्न लक्षणों के संदर्भ में जिसका विवेचन ऊपर किया जा चुका है, एक्टीन्वायड्स की लैंथेन्वायड्स से तुलना करने पर हम पाते हैं कि एक्टीन्वायड्स में लैंथेन्वायड्स की तरह समानता तब तक स्पष्ट नहीं होती है जब तक कि एक्टीन्वायड श्रेणी के दूसरे अर्ध भाग तक न पहुँच जाए। फिर भी प्रारंभिक एक्टीन्वायड धातुएँ, लैंथेन्वायड धातुओं के साथ सन्निकट समानताएँ दर्शाती हैं। इसके अतिरिक्त एक्टीन्वायड तथा लैंथेन्वायड धातुओं के गुणों में हुए क्रमिक परिवर्तन में भी समानताएँ पाई जाती हैं।

सारांश

d-ब्लॉक तथा *f*-ब्लॉक के तत्व क्रमशः संक्रमण तत्व तथा आंतरिक संक्रमण तत्व कहलाते हैं। 3 से 12 वर्गों वाला *d*-ब्लॉक अधिकांशतः आवर्त सारणी के मध्य भाग में स्थित है। इन तत्वों में आंतरिक *d*-ऑर्बिटलों की इलेक्ट्रॉनों द्वारा पूर्ति होती है। *f*-ब्लॉक की स्थिति आवर्त सारणी के मुख्य अंग के बाहर नीचे की ओर है। इस ब्लॉक में 4*f* तथा 5*f* ऑर्बिटलों की पूर्ति इलेक्ट्रॉनों द्वारा एक-एक करके की जाती है।

3*d*, 4*d*, तथा 5*d* उपकोशों में इलेक्ट्रॉनों द्वारा आपूर्ति के संगत संक्रमण श्रेणी की तीन श्रेणियाँ ज्ञात हैं। 3*d*-उपकोश के आपूर्ति के संबंध में क्रोमियम तथा कॉपर के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में असंगतियाँ पाई गई हैं, जिसका कारण अर्ध-पूरित तथा पूर्ण-पूरित उपकोशों का अतिरिक्त स्थायित्व है। सभी संक्रमण धातुएँ प्रारूपी धात्विक गुण प्रदर्शित करती हैं; जैसे – उच्च तनन सामर्थ्य, तन्यता, वर्धनीयता, तापीय एवं विद्युत् चालकता तथा धात्विक गुण। इन धातुओं के गलनांक तथा क्वथनांक उच्च होते हैं, जिसका कारण $(n-1)d$-इलेक्ट्रॉनों का बंधों में भागीदारी है, जो प्रबल अंतरापरमाणुक बंधन उत्पन्न करते हैं। प्रत्येक श्रेणी में विभिन्न गुणों की उच्चिष्ठ, श्रेणी के मध्य में पाई जाती है, जो यह संकेत देती है कि प्रबल अंतरापरमाणुक अन्योन्यक्रिया के लिए प्रति *d*-ऑर्बिटल एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन का विन्यास अनुकूल है।

मुख्य वर्गों के तत्वों की तुलना में, बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ संक्रमण तत्वों के आयनन एंथैल्पी में अचानक वृद्धि नहीं पाई जाती है। अतः $(n-1)d$-ऑर्बिटल से परिवर्ती इलेक्ट्रॉनों की संख्या में ह्रास, ऊर्जा की दृष्टि से कोई बाधा नहीं है। परिणामस्वरूप, स्कैंडियम तथा जिंक के अतिरिक्त सभी संक्रमण धातुएँ परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करती हैं। संक्रमण धातुओं के स्वभाव के संदर्भ में $(n-1)d$-इलेक्ट्रॉनों की भागीदारी संक्रमण तत्वों को कुछ विशिष्ट गुण प्रदान करती है। अतः परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाओं के अतिरिक्त संक्रमण धातुएँ अनुचुंबकीय गुण, उत्प्रेरक गुण दर्शाती हैं। इसके अतिरिक्त इन धातुओं में रंगीन आयन, संकर यौगिकों तथा अंतराकाशी यौगिकों के बनाने की प्रबल क्षमता पाई जाती है।

संक्रमण धातुओं के रासायनिक स्वभावों में विभिन्नता पाई जाती है। इनमें से बहुत्-सी धातुएँ अतिविद्युतधनीय होती हैं तथा खनिज अम्लों में विलेय हैं, यद्यपि इनमें से कुछ उत्कृष्ट हैं। प्रथम संक्रमण श्रेणी में कॉपर धातु के अतिरिक्त सभी धातुएँ अपेक्षतया अभिक्रियाशील हैं।

आयरन, कॉपर, सिल्वर, जिंक तथा मर्करी धातुओं की उपस्थिति तथा निष्कर्षण के बारे में विस्तृत रूप से विवेचना की गई है। इन धातुओं के अनेकों उपयोग हैं। आधुनिक विश्व में स्टील के रूप में आयरन अति महत्त्वपूर्ण धातु है। स्टील बनाने की आधुनिक विधियां, ऑक्सीजन शीर्ष धमन विधि, विद्युत आर्क विधि तथा उच्च आवृत्ति प्रेरण विधि हैं।

संक्रमण धातुएँ बहुत सी अधातुओं; जैसे – ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर तथा हैलोजन से अभिक्रिया करके द्वीअंगी यौगिकों की रचना करती हैं। उच्च ताप पर प्रथम संक्रमण श्रेणी के धातुओं की ऑक्सीजन से अभिक्रिया

कराकर उनके ऑक्साइड्स प्राप्त कर लिए जाते हैं। ऑक्साइड्स अम्लों तथा क्षारों में विलेय होकर ऑक्सो-धात्विक लवण बनाते हैं। पोटैशियम डाइक्रोमेट तथा पोटैशियम परमैंग्नेट इनके उदाहरण हैं। वायु की उपस्थिति में क्षार द्वारा क्रोमाइट अयस्क का संगलन कराकर तथा विलयन को अम्लीय बनाकर पोटैशियम डाइक्रोमेट को क्रिस्टलित कर लिया जाता है। पाइरोलुसाइट अयस्क (MnO_2) का उपयोग पोटैशियम परमैंग्नेट के निर्माण में किया जाता है। डाइक्रोमेट तथा परमैंग्नेट दोनों ही प्रबल ऑक्सीकारक हैं। हैलाइडों के संदर्भ में सिल्वर तथा मर्करी के क्लोराइड क्रमशः सिल्वर तथा मर्करी को क्लोरीन के साथ अभिक्रिया कराकर प्राप्त किया जाता है। हैलाइडों की अभिक्रिया अमोनिया के साथ रोचक है। फोटोग्राफी में सिल्वर के हैलाइड महत्त्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। ऑक्सो-अम्लो के सामान्य लवणों में कॉपर सल्फेट तथा सिल्वर नाइट्रेट हैं।

सिल्वर नाइट्रेट का मुख्य रूप से उपयोग फोटोग्राफी के लिए प्रकाश सुग्राही प्लेटों, फिल्मों तथा पेपर के बनाने में किया जाता है। फोटोग्राफी की प्रक्रिया विभिन्न चरणों; जैसे – अपावरण, विकासन तथा प्रिंटिंग के रूप में संपन्न होती है।

आंतरिक संक्रमण तत्वों की दो श्रेणियां लैंथेन्वायड्स तथा एक्टीन्वायड्स आवर्त सारणी के f - ब्लॉक की रचना करती हैं। लैंथेनम, लैंथेन्वायड श्रेणी के तत्वों (14 तत्वों 58-71) से सन्निकट समानताएं प्रदर्शित करता है। अतः लैंथेनम का भी अध्ययन लैंथेन्वायड श्रेणी के तत्वों के साथ किया जाता है जिसके लिए सामान्य सूत्र Ln का प्रयोग किया जाता है। $4f$ आंतरिक उपकोश के उत्तरोत्तर पूर्ति होने के साथ श्रेणी के धातुओं के परमाण्वीय एवं आयनिक त्रिज्याओं में क्रमिक ह्रास होता है (लैंथेन्वायड संकुचन) जिसका प्रभाव आगे वाले तत्वों के रसायन पर प्रमुख रूप से पड़ता है। लैंथेनम तथा लैंथेन्वायड श्रेणी की धातुएँ श्वेत तथा मृदु धातुएँ है। जल से अभिक्रिया करके यह विलयन में (+3) आयन बना लेती हैं। प्रमुख ऑक्सीकरण अवस्था (+3) है, यद्यपि कि (+4) तथा (+2) ऑक्सीकरण अवस्थाएँ इन धातुओं द्वारा अम्ल में दर्शायी जाती हैं। विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में स्थित रहने के कारण एक्टीन्वायड्स की रसायन अधिक जटिल है। पुनश्चः बहुत-सी एक्टीन्वायड धातुएँ रेडियोधर्मी हैं जो इन धातुओं के अध्ययन को कठिन कर देती हैं। एक्टीन्वायड श्रेणी की धातुओं का लैंथेन्वायड श्रेणी की धातुओं से तुलनात्मक अध्ययन करने पर देखा जाता है, कि प्रथम अर्धश्रेणी तक लैंथेन्वायड तत्वों के रासायनिक गुणों की अपेक्षा एक्टीन्वायड तत्वों के रासायनिक गुणों में अधिक भिन्नता पाई जाती है। एक्टीन्वायड श्रेणी के दूसरे अर्ध-श्रेणी के तत्वों में (+3) ऑक्सीकरण अवस्था अति स्थायी है तथा इसमें लैंथेन्वायड के तत्वों के साथ समानताएँ स्पष्ट रूप से देखने को मिलती हैं।

अभ्यास

9.1 निम्न के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए:

(क) Cr^{3+} (ख) Cu^{+} (ग) Co^{2+} (घ) Mn^{2+}

(च) Pm^{3+} (छ) Ce^{4+} (ज) Lu^{2+} (झ) Th^{4+}

9.2 (+3) ऑक्सीकरण अवस्था के संदर्भ में, Mn^{2+} के यौगिक Fe^{2+} के यौगिकों की तुलना में क्यों स्थायी है?

9.3 प्रथम संक्रमण श्रेणी के प्रथम अर्ध-भाग में बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ (+2) ऑक्सीकरण अवस्था अधिक स्थायी होती जाती है। स्पष्ट कीजिए।

9.4 प्रथम संक्रमण के तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास किस सीमा तक ऑक्सीकरण अवस्थाओं को निर्धारित करते हैं ? उदाहरण देते हुए उत्तर को स्पष्ट कीजिए।

9.5 संक्रमण तत्वों के तलस्थ अवस्था में नीचे दिए गए d-इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में कौन-सी ऑक्सीकरण अवस्था स्थायी होगी – $3d^3$, $3d^5$, $3d^8$ तथा $3d^4$?

9.6 प्रथम संक्रमण श्रेणी के ऑक्सो-धातु ऋणायनों का उल्लेख कीजिए जिसमें कि धातु की ऑक्सीकरण संख्या संक्रमण श्रेणी की वर्ग संख्या के बराबर हो जाती है।

9.7 लैंथेन्वायड संकुचन क्या है? लैंथेन्वायड संकुचन के क्या परिणाम हैं ?

9.8 संक्रमण धातुओं के अभिलक्षणों का उल्लेख कीजिए। ये संक्रमण धातु क्यों कहलाते हैं? d-ब्लॉक के तत्वों में से कौन-से तत्व संक्रमण श्रेणी के तत्व नहीं कहलाते हैं ?

9.9 संक्रमण धातुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास किस प्रकार संक्रमणेत्तर तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से भिन्न है?

9.10 लैंथेन्वायड्स द्वारा प्रदर्शित की गई ऑक्सीकरण अवस्थाओं का उल्लेख कीजिए।

9.11 कारण देते हुए स्पष्ट कीजिए:

(क) संक्रमण धातुएं तथा इनके अधिकांश यौगिक अनुचुंबकीय हैं।

(ख) संक्रमण धातुओं के कणन एंथैल्पी के मान उच्च होते हैं।

(ग) संक्रमण धातुओं द्वारा सामान्य रूप से रंगीन यौगिकों की रचना की जाती है।

(घ) संक्रमण धातुएं तथा इनके यौगिक उत्तम उत्प्रेरक का कार्य करते हैं।

9.12 अंतराकाशी यौगिक क्या है? इस प्रकार के यौगिक क्यों संक्रमण धातुओं के संदर्भ में ही ज्ञात हैं?

9.13 संक्रमण धातुओं की परिवर्तनीय ऑक्सीकरण अवस्थाएँ किस प्रकार संक्रमणेत्तर धातु की परिवर्तनीय ऑक्सीकरण अवस्थाओं से भिन्न हैं ? उदाहरण देकर स्पष्ट कीजिए।

9.14 आयरन क्रोम अयस्क द्वारा पोटैशियम डाइक्रोमेट के बनाने की विधि का वर्णन कीजिए। बढ़ते हुए pH का पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयन पर क्या प्रभाव पड़ेगा ?

9.15 पोटैशियम डाइक्रोमेट की ऑक्सीकरण क्रिया का उल्लेख कीजिए तथा निम्न के साथ आयनिक समीकरण लिखिए :

(क) आयोडीन (ख) आयरन (ग) विलयन (घ) H_2S

9.16 पोटैशियम परमैंग्नेट के बनाने की विधि का वर्णन कीजिए। किस प्रकार अम्लीय पोटैशियम परमैंग्नेट (क) आयरन (II) आयन (ख) SO_2 (ग) आक्सैलिक अम्ल से अभिक्रिया करता है। अभिक्रियाओं के लिए आयनिक समीकरण लिखिए।

9.17 M^{2+}/M तथा M^{3+}/M^{2+} के संदर्भ में कुछ धातुओं के $E^\ominus$ के मान नीचे दिए गए हैं :

Cr^{2+}/Cr	-0.9 V	Cr^{3+}/Cr^{2+}	-0.4 V
Mn^{2+}/Mn	-1.2 V	Mn^{3+}/Mn^{2+}	$+1.5$ V
Fe^{2+}/Fe	-0.4 V	Fe^{3+}/Fe^{2+}	$+0.8$ V

उपरोक्त आंकड़ों के आधार पर निम्न के संदर्भ में व्याख्या कीजिए:

(क) अम्लीय माध्यम में Cr^{3+} या Mn^{3+} की तुंलना में Fe^{3+} का स्थायित्व।

(ख) समान प्रक्रिया के लिए क्रोमियम अथवा मैंग्नीज धातुओं की तुलना में आयरन के ऑक्सीकरण में सुगमता।

9.18 जलीय विलयन में कौन-सा रंगीन होगा ? इसकी प्रागुक्ति कीजिए:

Ti^{3+}, V^{3+}, Cu^{+}, Sc^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+} तथा MnO_4^-.

प्रत्येक के लिए कारण बताइए।

9.19 प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं की (+2) ऑक्सीकरण अवस्था के स्थायित्व की तुलना कीजिए।

9.20 आयरन के मुख्य अयस्कों का उल्लेख कीजिए। किस प्रकार कच्चे लोहे को स्टील में परिवर्तित किया जा सकता है। स्टील बनाने की किसी एक विधि का विस्तृत रूप से वर्णन कीजिए :

9.21 कॉपर तथा जिंक के मुख्य अयस्कों का उल्लेख कीजिए। अयस्कों से इन धातुओं के निष्कर्षण के सिद्धांत का वर्णन कीजिए।

9.22 फोटोग्राफी के रसायन के तीन चरणों – अपावरण, विकासन तथा स्थायीकरण का वर्णन कीजिए।

9.23 निम्न के संदर्भ में, लैंथेन्वायड तथा एक्टीन्वायड के रसायन की तुलना कीजिए :

(क) इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

(ख) ऑक्सीकरण अवस्था

(ग) परमाण्वीय एवं आयनिक साइज

(घ) रासायनिक अभिक्रियाशीलता

9.24 निम्न को किस प्रकार स्पष्ट कीजिएगा :

(क) d^4 स्पीशीज में Cr^{2+} प्रबल अपचायक है जबकि मैंग्नीज(III) प्रबल ऑक्सीकारक है।

(ख) जलीय विलयन में कोबाल्ट(II) स्थायी है जबकि संकुलन अभिकर्मक की उपस्थिति में यह सरलतापूर्वक ऑक्सीकृत हो जाता है।

(ग) आयनों में d^1 विन्यास अति अस्थायी है।

9.25 "असमानुपातन" से आप क्या समझते हैं? जलीय विलयन में असमानुपातन अभिक्रियाओं के दो उदाहरण दीजिए।

9.26 प्रथम संक्रमण श्रेणी में कौन-सी धातु बहुधा तथा क्यों (+1) ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाती है ?

9.27 निम्न गैसीय आयनों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की गणना कीजिए। Mn^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, तथा Ti^{3+}। इनमें से कौन जलीय विलयन में अतिस्थायी है।

9.28 उदाहरण देते हुए संक्रमण धातुओं के रसायन के निम्न अभिलक्षणों का कारण बताइए?

(क) संक्रमण धातु का निम्नतम ऑक्साइड क्षारीय है, जबकि उच्च ऑक्साइड अम्लीय है।

(ख) ऑक्साइडों तथा क्लोराइडों में संक्रमण धातु द्वारा उच्च ऑक्सीकरण अवस्था दर्शायी जाती है।

(ग) धातु के ऑक्सो-ऋणायनों में उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित की जाती है।

9.29 निम्न को बनाने में विभिन्न पदों का उल्लेख कीजिए:

(क) क्रोमाइट अयस्क से $K_2Cr_2O_7$

(ख) पाइरोलुसाइट से $KMnO_4$

(ग) धात्विक कॉपर से कॉपर सल्फेट

(घ) कोरोसिव सब्लीमेट से कैलोमेल

9.30 क्या होता है जब जलीय अमोनिया निम्न से अभिक्रिया करता है :

(क) सिल्वर क्लोराइड

(ख) मर्करी (I) क्लोराइड

(ग) मर्करी (II) क्लोराइड

9.31 नीचे दिए गए यौगिकों में से प्रत्येक के दो उपयोगों का उल्लेख कीजिए :

(क) कॉपर सल्फेट (ख) सिल्वर नाइट्रेट (ग) सिल्वर ब्रोमाइड।

9.32 मिश्र धातुएँ क्या हैं? लैंथेन्वायड धातुओं युक्त एक प्रमुख मिश्र धातु का उल्लेख कीजिए। इसके उपयोग भी बताइए।

9.33 आंतरिक संक्रमण तत्त्व क्या है? बताइए निम्न में कौन-से परमाणु क्रमांक आंतरिक संक्रमण तत्त्वों के हैं : 29, 59, 74, 95, 102, 104 ।

9.34 एक्टीन्वायड तत्वों का रसायन उतना नियमित नहीं है जितना कि लैंथेन्वायड तत्वों का रसायन। इन तत्वों के ऑक्सीकरण अवस्थाओं के आधार पर इस कथन को उचित ठहराइए।

9.35 ऐक्टिन्वायड श्रेणी का अंतिम तत्व कौन-सा है? इस तत्व का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए। इस तत्व की संभावित ऑक्सीकरण अवस्थाओं पर टिप्पणी कीजिए।

9.36 हुंड नियम के आधार पर Ce^{3+} आयन के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास का व्युत्पन्न कीजिए तथा "प्रचक्रण-मात्र" सूत्र के आधार पर इसके चुंबकीय आघूर्ण की गणना कीजिए।

9.37 लैंथेन्वायड श्रेणी के उन तत्वों का उल्लेख कीजिए जो कि (+4) तथा (+2) ऑक्सीकरण अवस्थाएँ दर्शाते हैं। इस प्रकार के स्वभाव तथा उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के बीच संबंध स्थापित कीजिए।

9.38 निम्न के संदर्भ में एक्टीन्वायड श्रेणी के तत्वों तथा लैंथेन्वायड श्रेणी के तत्वों के रसायन की तुलना कीजिए : (क) इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (ख) ऑक्सीकरण अवस्थाएँ (ग) रासायनिक अभिक्रियाशीलता।

9.39 "लैंथेन्वायड संकुचन" क्या है? लैंथेन्वायड के आगे वाले तत्वों के रसायन पर लैंथेन्वायड संकुचन का क्या प्रभाव है ?

9.40 61, 91, 101, तथा 109 परमाणु क्रमांक वाले तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए।

एकक 10

उपसहसंयोजक यौगिक एवं कार्बधात्विक यौगिक (COORDINATION COMPOUNDS AND ORGANOMETALLICS)

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप :

- उपसहसंयोजक यौगिकों में वर्नर सिद्धांत की अभिधारणाओं को समझ पाएँगे।
- उपसहसंयोजी समूह (जटिल यौगिक), संलग्नी, केंद्रीय परमाणु, उपसहसंयोजन संख्या, दंतिता एवं कीलेटन पदों को जान पाएँगे।
- उपसहसंयोजक यौगिकों के नामकरण नियमों को लिख सकेंगे।
- एक नाभिकीय उपसहसंयोजक यौगिकों के सूत्र एवं उनके नाम लिख सकेंगे।
- संयोजकता आबंध सिद्धांत एवं क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के विषय में तथा उपसहसंयोजक योगिकों में विद्यमान आबंधों को समझ पाएँगे।
- उपसहसंयोजक यौगिकों के स्थायित्व की व्याख्या कर सकेंगे।
- कार्बधात्विक यौगिकों को परिभाषित, नव वर्गीकृत कर सकेंगे।
- कार्बधात्विक यौगिकों में विशेषतः धातु कार्बोनिकों के आधारभूत प्रकृति के विषय में समझ सकेंगे।
- उपसहसंयोजक एवं कार्बधात्विक यौगिकों के महत्त्व एवं उनके उपयोगों के महत्त्व को समझ सकेंगे।

"उपसहसंयोजक एवं कार्बधात्विक यौगिक आधुनिक रसायनविज्ञान तथा रासायनिक उद्योगों की आधारशिला हैं।"

– थॉमस मैनन

उपसहसंयोजक यौगिक एवं कार्बधात्विकी आधुनिक अकार्बनिक रसायन विज्ञान में चुनौतीपूर्ण प्रमुख क्षेत्र हैं। जैव-अकार्बनिक (bio-inorganic) का रोचक उत्तेजक क्षेत्र भी जीवित-तंत्र में विद्यमान उपसहसंयोजक यौगिकों पर केंद्रित है। वर्षों तक इन क्षेत्रों में विकास के फलस्वरूप (i) रासायनिक आबंधों एवं आणविक संरचना के मॉडलों के विषय में नई-नई अवधारणाएँ उद्भूत हुई, (ii) रासायनिक उद्योगों में क्रांति सी हुई; तथा (iii) जैव-निकायों (biological systems) के परम आवश्यक घटकों की क्रियाओं तथा उनकी संरचनाओं के विषय में अंतः दृष्टि प्राप्त हुई। उपसहसंयोजक यौगिकों का विस्तृत उपयोग धातुकर्मीय प्रक्रमों, वैश्लेषिक रसायन तथा औषधीय रसायन में भी है।

स्वतंत्र रूप से स्थायी अस्तित्व वाले स्पीशीज द्वारा अन्योन्यक्रिया के फलस्वरूप बनाए गए स्थायी यौगिकों ने प्रारंभ में रसायनज्ञों को आश्चर्यचकित कर दिया। इस प्रकार कोबाल्ट क्लोराइड तथा अमोनिया के आपसी संयोग से बने स्थायी यौगिकों के समूह चौंकाने वाले लगे। ऐसे यौगिकों को जटिल यौगिकों[1] का नाम दिया गया (तालिका 10.1)। आधुनिक शब्दावली में इस प्रकार के यौगिकों को **उपसहसंयोजक यौगिक** कहा जाता है।

10.1 उपसहसंयोजक यौगिकों का वर्नर सिद्धांत (Werner's Theory of Coordination Compounds)

उपसहसंयोजक यौगिकों का नियमबद्ध तरीके से अध्ययन सर्वप्रथम **अल्फ्रेड वर्नर** (Alfred Werner) ने किया। वर्नर

[1] *यह लेबेल आज भी शोधकर्ताओं एवं लेखकों के बीच प्रचलित है। आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC) के परामर्शानुसार जटिल यौगिकों के स्थान पर उपसहसंयोजन समूह नाम रखा गया। इस पुस्तक में दोनों पदों को समानार्थक रूप में प्रयोग में लाया गया है।*

के अग्रणी कार्यों के परिणामस्वरूप अकार्बनिक रसायन विज्ञान के क्षेत्र में एक नए प्रकार के शोध-कार्यों की शुरुआत हुई। उन्होंने अनेकों उपसहसंयोजक यौगिकों को बनाया, उन्हें अभिलक्षणित किया तथा उनके भौतिक, रासायनिक तथा समावयवी गुणों का अध्ययन साधारण प्रायोगिक विधियों द्वारा किया। इन अध्ययनों के आधार पर ही वर्नर ने सन् 1898 ई. में उपसहसंयोजक यौगिकों के विषय में अपने सिद्धांतों का प्रतिपादन किया।

सारणी 10.1 : $CoCl_3$ एवं NH_3 के जलीय विलयनों के अन्योन्यक्रियाओं के फलस्वरूप प्राप्त हुए रंगीन यौगिकों की श्रेणियाँ

यौगिक	रंग	रंग के अनुसार नाम
$CoCl_3.6NH_3$	पीला	ल्यूटिओ जटिल यौगिक
$CoCl_3.5NH_3$	जामुनी	परप्यूरिओ जटिल यौगिक
$CoCl_3.4NH_3$	हरा	प्रेज़िओ जटिल यौगिक
$CoCl_3.4NH_3$	बैंगनी	बैंगनी जटिल यौगिक

वर्नर सिद्धांत की मुख्य अभिधारणाएँ (The main postulates of Werner's theory)

- धातुओं में दो प्रकार के आबंध होते हैं : (i) **प्राथमिक** या आयनन आबंध जो कि ऋणायनों द्वारा संतुष्ट होते हैं और इनका मान धातुओं की ऑक्सीकरण संख्या के मान के बराबर होता है, तथा (ii) **द्वितीयक** या अनायन आबंध जो कि आवेशहीन या ऋणायनों/समूहों द्वारा संतुष्ट होते हैं। द्वितीयक आबंधों की संख्या का मान केंद्रीय धातु परमाणु/आयन की **उपसहसंयोजन संख्या** के मान के बराबर होता है (देखिए 10.2.4)। किसी धातु परमाणु के लिए यह संख्या निश्चित होती है।

अल्फ्रेड वर्नर (1866-1919)
अल्फ्रेड वर्नर (1866-1919) स्विट्ज़रलैंड के एक महान रसायनज्ञ थे। वे एक कार्बनिक रसायनज्ञ थे परंतु उनकी अभिरुचि उपसहसंयोजक रसायन में थी। उन्होंने सैकड़ों उपसहसंयोजक यौगिकों को बनाया तथा उनके गुणधर्मों का अध्ययन किया। जिस समय आबंधों की प्रकृति के विषय में कुछ भी ज्ञात नहीं था, उस समय उन्होंने उपसहसंयोजक यौगिकों में आबंधों की प्रकृति एवं उनकी संख्या के विषय में सिद्धांत प्रतिपादित किए जो अकार्बनिक रसायन के इतिहास में प्रमुख स्थान रखते हैं। सन् 1913 में वर्नर को रसायन विज्ञान में प्रमुख योगदान के लिए नोबेल पुरस्कार से सम्मानित किया गया।

- विभिन्न उपसहसंयोजन संख्याओं के अनुसार केंद्रीय धातु परमाणु के साथ द्वितीयक आबंधों द्वारा आबद्ध आयनों/समूहों की एक त्रिविम व्यवस्था होती है। आधुनिक नामावली में इन व्यवस्थाओं को **उपसहसंयोजन बहुफलक** कहते हैं।

उपरोक्त अभिधारणाओं के अनुसार वर्नर ने $CoCl_3.6NH_3$, $CoCl_3.5NH_3$ तथा $CoCl_3.4NH_3$ को क्रमशः $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ तथा $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$, के रूप में सूचित किया। गुरु (बड़े) कोष्ठक के अंदर की स्पीशीज को **उपसहसंयोजन समूह** तथा गुरु कोष्ठक के बाहर की स्पीशीज को **प्रति आयन** कहा जाता है।

वर्नर ने यह भी अभिगृहीत किया कि संक्रमण धातुओं के अष्टफलकीय (Octahedral), वर्गसमतलीय (Square planar) तथा चतुष्फलकीय (Tetrahedral) ज्यामिति के आकार के जटिल यौगिक अधिक पाए जाते हैं। इस प्रकार $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$, $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ अष्टफलकीय जबकि $[Ni(CO)_4]$ एवं $[PtCl_4]^{2-}$ क्रमशः चतुष्फलकीय एवं वर्गसमतलीय होते हैं।

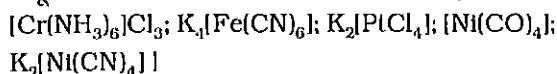
10.2 उपसहसंयोजक यौगिकों से संबंधित कुछ प्रमुख पदों की परिभाषाएँ (Definitions of some Important Terms pertaining to Coordination Compounds)

किसी उपसहसंयोजक यौगिक का वर्णन करने के लिए कुछ आवश्यक प्रमुख पद निम्नलिखित हैं। **उपसहसंयोजन समूह** (Coordination Entity), **केंद्रीय परमाणु** (Central atom), **संलग्नी, उपसहसंयोजन संख्या, उपसहसंयोजन बहुफलक** (Coordination polyhedron), **दंतिता** (Denticity), **किलेटन** (Chelation) **एवं केंद्रीय परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या** (Oxidation number of central atom)। इन पदों की परिभाषाएँ और अर्थ नीचे दिए गए हैं।

उपसहसंयोजन समूह (संकर) (Coordination Entity (Complex))

किसी उपसहसंयोजन समूह के केंद्रीय परमाणु/आयन होते हैं, जिनसे निश्चित संख्या में अन्य परमाणु या समूह संलग्न होते हैं, जिन्हें **संलग्नी** (Ligand) कहते हैं। उपसहसंयोजन समूह अनावेशित या आवेशित हो सकते हैं। उदाहरण : $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[NiCl_2(OH_2)_4]$।

उदाहरण 10.1

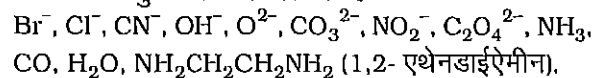
नीचे दिए गए उपसहसंयोजक यौगिकों में उपसहसंयोजन समूहों तथा प्रति आयनों को निर्दिष्ट कीजिए।
$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$; $K_4[Fe(CN)_6]$; $K_2[PtCl_4]$; $[Ni(CO)_4]$; $K_2[Ni(CN)_4]$ ।

हल

दिए गए उपसहसंयोजक यौगिकों में क्रमशः उपसहसंयोजन समूह $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$; $[Fe(CN)_6]^{4-}$; $[PtCl_4]^{2-}$; $[Ni(CO)_4]$; $[Ni(CN)_4]^{2-}$ हैं तथा प्रति आयन Cl^-, K^+ K^+, कोई प्रति आयन नहीं तथा K^+ है।

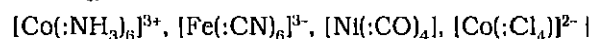
केंद्रीय परमाणु/आयन (Central atom/ion)

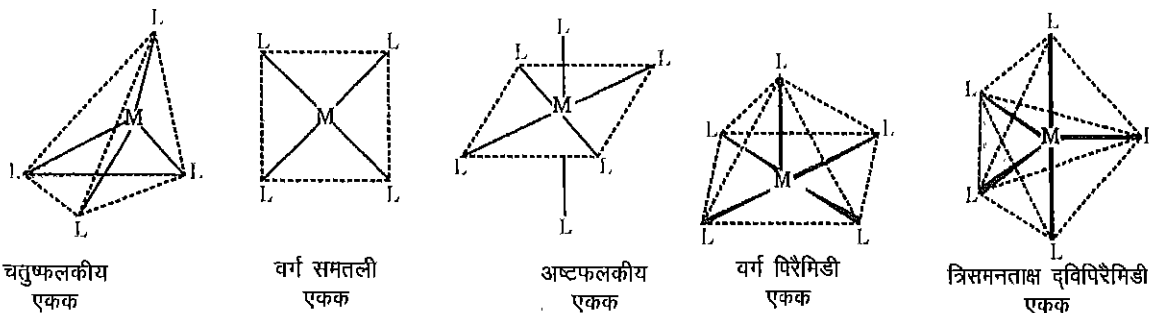
उपसहसंयोजन समूह में ऐसे परमाणु/आयन, जिनके चारों तरफ निश्चित संख्या में ज्यामितीय व्यवस्था में संलग्नी जुड़े होते हैं, **केंद्रीय परमाणु/आयन** कहलाते हैं। उदाहरण-स्वरूप $[NiCl_2(OH_2)_4]$, $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ तथा $[Fe(CN)_6]^{3-}$ उपसहसंयोजन समूहों में केंद्रीय परमाणु/आयन क्रमशः Ni^{2+}, Co^{3+} तथा Fe^{3+} हैं।

संलग्नी (Ligands)

उपसहसंयोजन समूह में केंद्रीय परमाणु/आयन से जुड़े हुए आयन अथवा अणु **संलग्नी** कहे जाते हैं। इसे लुइस अम्ल (केंद्रीय परमाणु/आयन) का अनेकों लुइस क्षारकों (संलग्नी) के साथ संयोग करने की कल्पना के संदर्भ में अधिक अच्छी तरह समझा जा सकता है (कक्षा XI, एकक 8)। लुइस क्षारक में विद्यमान परमाणु, जो लुइस अम्ल (केंद्रीय परमाणु/आयन) के साथ आबंध बनाता है, **दाता परमाणु** कहा जाता है क्योंकि यह आबंध निर्माण के लिए आवश्यक इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान करता है। केंद्रीय धातु परमाणु/आयन **ग्राही परमाणु/आयन** कहलाता है क्योंकि यह संलग्नी के द्वारा प्रदत्त इलेक्ट्रॉन युग्मों को ग्रहण करता है। उपसहसंयोजक यौगिकों में कुछ सामान्य संलग्नी है:
Br^-, Cl^-, CN^-, OH^-, O^{2-}, CO_3^{2-}, NO_2^-, $C_2O_4^{2-}$, NH_3, CO, H_2O, $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (1,2- एथेनडाईऐमीन).

संलग्नी में विद्यमान दो भिन्न-भिन्न परमाणुओं से आबंध बनाने वाले संलग्नी **उभयदंती संलग्नी** (ambidentate ligand) कहे जाते हैं। NO_2^- तथा SCN^- आयन ऐसे संलग्नियों के उदाहरण हैं। केंद्रीय परमाणु/आयन के साथ NO_2^- या तो नाइट्रोजन या ऑक्सीजन परमाणु के साथ उपसहसंयोजित हो सकता है। इसी प्रकार SCN^- संलग्नी या तो नाइट्रोजन या सल्फर परमाणु द्वारा किसी केंद्रीय परमाणु/आयन के साथ उपसहसंयोजित हो सकता है। इस प्रकार की संभावनाएँ उपसहसंयोजक यौगिकों में **आबंध समावयवता** प्रदर्शित करती हैं (अनुभाग 10.4.4)।

उपसहसंयोजन संख्या (Coordination Number)

किसी केंद्रीय परमाणु/आयन की **उपसहसंयोजन संख्या** का मान उस परमाणु/आयन तथा संलग्नियों के बीच बने सिग्मा (σ) आबंधों की संख्या के बराबर होता है। उपसहसंयोजन संख्या को ज्ञात करने के लिए केंद्रीय परमाणु/आयन तथा संलग्नियों के बीच विद्यमान पाई (π) आबंधों पर विचार नहीं करते हैं। सिग्मा आबंधित इलेक्ट्रॉनों की बिंदु युग्म (:) के द्वारा प्रदर्शित करते हैं। इस बिंदु युग्म को संलग्नियों में विद्यमान दाता परमाणु के पहले लगाया जाता है, जैसा कि निम्न सूत्रों में प्रदर्शित किया गया है:
$[Co(:NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(:CN)_6]^{3-}$, $[Ni(:CO)_4]$, $[Co(:Cl_4)]^{2-}$ ।

उपसहसंयोजन बहुफलक (Coordination Polyhedron)

केंद्रीय परमाणु के परितः केंद्रीय परमाणु/आयन के साथ सीधे जुड़े संलग्नी परमाणुओं की त्रिविमीय व्यवस्था को उपसहसंयोजन बहुफलक के रूप में परिभाषित करते हैं।

चित्र 10.1 चतुष्फलकीय, वर्गसमतलीय, अष्टफलकीय, वर्ग पिरैमिडीय, त्रिसमनताक्ष द्विपिरैमिडीय उपसहसंयोजन समूहों की, कृतियाँ। यहाँ पर M केंद्रीय परमाणु/आयन और L एक-एक दंतीय संलग्नी को प्रदर्शित करता है।

सारणी 10.2 : उपसहसंयोजन समूहों का वर्णन करने वाले कुछ प्रमुख पद

उपसहसंयोजन समूह (संकर)	संलग्नी सूची	केंद्रीय परमाणु/ऑक्सीकरण संख्या	ज्यामितीय आकृतियाँ
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$6NH_3$	Co / (III)	अष्टफलकीय
$[NiCl_4]^{2-}$	$4Cl^-$	Ni / (II)	चतुष्फलकीय
$[Co(CN)_5F^-]^{3-}$	$5CN^- + 1F^-$	Co / (III)	अष्टफलकीय
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$4CN^-$	Ni / (II)	वर्गसमतलीय
$[Ni(CO)_4]$	4CO	Ni / (0)	चतुष्फलकीय
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	$6H_2O$	Ni / (II)	अष्टफलकीय

चित्र 10.1 में चतुष्फलकीय, वर्गसमतलीय, अष्टफलकीय, वर्ग पिरैमिडीय, त्रिसमनताक्ष द्विपिरैमिडीय समूहों की आकृतियाँ दिखाई गई हैं। हम पहले ही (खंड 10.1) जान चुके हैं कि $[CO(NH_3)_6]^{3+}$ की अष्टफलकीय $[PtCl_4]^{2-}$ की वर्गसमतलीय तथा $Ni(CO)_4$ की चतुष्फलकीय ज्यामिति होती है।

केंद्रीय परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या (Oxidation number of Central Atom)

केंद्रीय परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या को किसी उपसहसंयोजक यौगिक में केंद्रीय परमाणु द्वारा सहभाजित

कार्बोनेट आयन

आक्सेलेट आयन

एथिलीनडाईऐमीन

आर्थो–फिनैंथ्रोलीन

एथिलीनडाईएमीनटेट्राएसीटेट आयन

चित्र 10.2 कुछ किलेटी संलग्नी के उदाहरण जहाँ : एकाकी युग्म दंतिता को दर्शाता है।

सभी इलेक्ट्रॉन युग्मों के साथ-साथ सभी संलग्नियों को हटाने के पश्चात् केंद्रीय परमाणु पर आवेशों की संख्या के रूप में परिभाषित किया जाता है। उपसहसंयोजन समूहों के नाम लिखने के पश्चात् केंद्रीय परमाणु के आगे कोष्ठक ( ) में रोमन संख्याओं को लिखकर ऑक्सीकरण संख्या को प्रदर्शित करते हैं। कुछ उदाहरण सारणी 10.2 में सूचीबद्ध किए गए हैं।

दंतिता एवं किलेटन (Denticity and Chelation)

किसी उपसहसंयोजन समूह में केंद्रीय परमाणु/आयन के साथ जब एक ही संलग्नी के एक से अधिक सिग्मा इलेक्ट्रॉन युग्म उपसहसंयोजित होते हैं तो इसे **किलेटन** कहते हैं। इस प्रकार के संलग्नी को **किलेटित संलग्नी** कहते हैं। किलेटित अणुओं/आयनों के कुछ अन्य उदाहरण हैं : कार्बोनेट आयन (CO_3^{2-}), आक्सेलेट आयन ($C_2O_4^{2-}$), एथिलीनडाईऐमीन टेट्राएसिटेट आयन ($EDTA^{4-}$)। इनकी इस प्रकार से संलग्नित समूह की संख्या संलग्नी की **दंतिता** (denticity) प्रदर्शित करती है। उदाहरणार्थ संलग्नी, एक दंती, द्विदंती, त्रिदंती, चतुष्दंती इत्यादि होते हैं। इनके कुछ उदाहरण चित्र 10.3 में दर्शाए गए हैं।

द्विदंती किलेटन (Didentate Chelation)

$[PtCl_2(en)]$ में ईन (en) द्विदंती संलग्नी $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (1,2–एथेनडाईऐमीन या एथिलीन डाईऐमीन) प्रदर्शित करता है [चित्र 10.3(क)]।

त्रिदंती किलेटन (Terdentate Chelation)

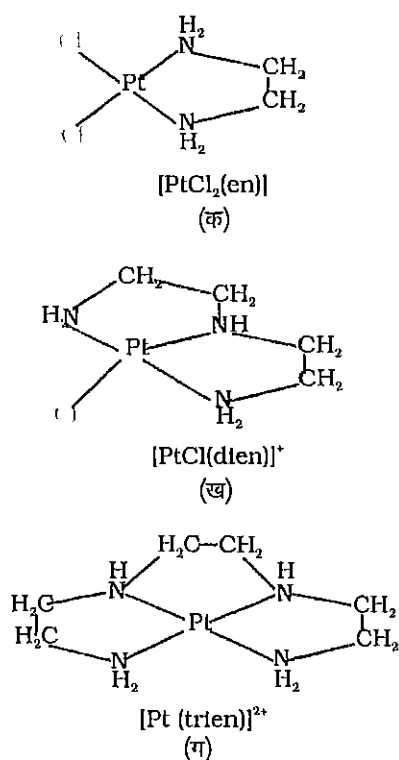
उपसहसंयोजन समूह $[PtCl(dien)]^+$ में डाई ईन (dien), [N-(2-ऐमीनोएथिल)-1,2-एथेनडाईऐमीन] त्रिदंती संलग्नी है [चित्र 10.3 (ख)]।

चतुष्दंती किलेटन (Tetradentate Chelation)

$[Pt(trien)]^{2+}$ में (trien), [N, N' -बिस - (2 ऐमिनो एथिल) - 1,2 - एथेन डाईऐमीन)] एक चतुष्दंती संलग्नी प्रदर्शित करता है [चित्र 10.3 (ग)]।

$[PtCl_2(en)]$
(क)

$[PtCl(dien)]^+$
(ख)

$[Pt(trien)]^{2+}$
(ग)

चित्र 10.3 *किलेटन के उदाहरण (क) ईन (en) - एक द्विदंतीय; (ख) डाई-ईन– एक त्रिदंतीय और (ग) ट्राई-ईन - एक चतुष्दंतीय संलग्नी के रूप में*

10.3 उपसहसंयोजक यौगिकों का नामकरण (Nomenclature of Coordination Compounds)

उपसहसंयोजन समूहों को योज्य सिद्धांतों के आधार पर सूचित एवं नामित किया जाता है। उदाहरणार्थ, जब सूत्र लिखा जाता है तो संलग्निकों को केंद्रीय परमाणु/आयन के बाद में लिखा जाता है, जैसे कि $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ का नाम लिखने के लिए संलग्नियों का नाम केंद्रीय परमाणु/आयन के पहले लिखा जाता है। इस प्रकार $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ का नाम होगा : हेक्साऐमीनकोबाल्ट (III)।

एक नाभिकीय उपसहसंयोजक यौगिकों के नाम लिखने के सामान्य नियम नीचे दिए गए हैं[2]।

10.3.1 एक नाभिकीय उपसहसंयोजक यौगिकों के सूत्र लिखने के नियम (Rules for writing the Formulae of Mononuclear Coordination Compounds)

एक नाभिकीय उपसहसंयोजन समूहों में केवल एक केंद्रीय धातु परमाणु/आयन होता है। किसी उपसहसंयोजन समूह के सूत्र में संकेतों को निम्नलिखित नियमों के अनुक्रम में लिखा जाता है।

(i) केंद्रीय परमाणु को सर्वप्रथम लिखा जाता है;

(ii) इसके बाद ऋणात्मक संलग्निकों को उनके सूत्रों के प्रथम संकेत के वर्णक्रम में लिखा जाता है;

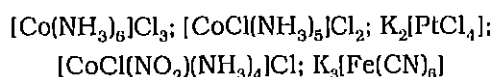
(iii) इसके बाद वर्णक्रम में आवेशहीन संलग्निकों को लिखा जाता है;

(iv) उपसहसंयोजन समूह के सूत्र को वरिष्ठ कोष्ठक [ ] में बंद कर दिया जाता है। यदि संलग्नी बहुपरमाण्विक हो तो उनके सूत्र को कोष्ठक में बंद कर दिया जाता है;

(v) सूत्र में आयनिक स्पीशीजों को प्रदर्शित करने के लिए उनके बीच में कुछ भी जगह नहीं छोड़ी जाती है।

(vi) जब किसी आवेशित उपसहसंयोजन समूह को उनके प्रतिआयनों के बिना लिखा जाता है तो आवेश को वरिष्ठ कोष्ठक के ऊपर लिखने के पहले उनकी संख्या को लिखा जाता है। उदाहरण के लिए $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ आदि।

उपरोक्त नियमों को निम्नलिखित उदाहरणों के द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है।

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$; $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$; $K_2[PtCl_4]$; $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]Cl$; $K_3[Fe(CN)_6]$

10.3.2 एकनाभिकीय उपसहसंयोजक यौगिकों के नाम लिखने के नियम (Rules for Naming of Mononuclear Coordination Compounds)

किसी उपसहसंयोजक यौगिक का नाम लिखते समय निम्नलिखित नियमों का पालन किया जाता है।

[2] *द्वि तथा बहुनाभिकीय उपसहसंयोजन समूहों के विषय में आप उच्चतर अध्ययनों में सीखेंगे।*

(i) जैसा कि अन्य आयनिक यौगिकों के साथ होता है, धनायन का नाम पहले लिखा जाता है फिर ऋणायन का नाम लिखा जाता है। यह नियम धनायनित एवं ऋणायनित समूहों दोनों के लिए ही लागू होता है। इस प्रकार $K_4[Fe(CN)_6]$ तथा $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ में K^+ तथा $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ का नाम पहले लिखा जाता है।

(ii) किसी उपसहसंयोजन समूह में केंद्रीय परमाणु/आयन के नाम के पहले संलग्नियों के नाम (आवेशों का विचार किए बिना) उनके वर्णक्रम में लिखा जाता है। उदाहरणार्थ, $[PtBrCl(NO_2)(NH_3)]^-$ का नाम है: ऐमीन ब्रोमोक्लोरोनाइट्राइटो-N-प्लेटिनेट (II)।

(iii) उपसहसंयोजन समूह में प्रत्येक प्रकार के संलग्नी को इंगित करने के लिए दो प्रकार की संख्याओं का प्रयोग किया जाता है। सामान्य प्रकार के संलग्निकों की संख्या को साधारणतया डाई, ट्राई, टेट्रा इत्यादि से दर्शाया जाता है। ऐसे संलग्निकों में जिनमें पहले से ही कोई संख्या होती है उनकी संख्या को प्रदर्शित करने के लिए बिस-, ट्रिस-, टेट्राकिस- आदि का प्रयोग क्रमशः दो, तीन तथा चार संलग्निकों की संख्या को प्रदर्शित करने के लिए किया जाता है। उदाहरणस्वरूप $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]Cl$ टेट्राऐमीनक्लोरोनाइट्राइटो-N-कोबाल्ट(III) क्लोराइड तथा $[PtCl_2(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2](NO_3)_2$ को डाई क्लोरोबिस (1,2 - एथेनडाईऐमीन) प्लेटिनम (IV) नाइट्रेट लिखा जाता है।

(iv) ऋणायनिक संलग्निकों के नाम के अंत में ओ (o) लिखा जाता है, चाहे ऋणायन अकार्बनिक हों या कार्बनिक हों। सामान्यतया, जब ऋणायनिक संलग्नी के नाम के अंत में आइड (ide), आइट (ite) या एट (ate) हो तो अंत के ई (e) को हटाकर ओ (o) लिखते हैं। इस प्रकार आइड (ide) के स्थान पर आइडो (ido), आइट (ite) के स्थान पर आइटो (ito) तथा एट (ate) के स्थान पर एटो (ato) लिखते हैं। फ्लोराईड (F^-) क्लोराईड (Cl^-), ब्रोमाईड (Br^-) तथा आयोडाईड (I^-) के नाम को क्रमशः फ्लोरो, क्लोरो, ब्रोमो तथा आयडो लिखते हैं। नाइट्राइट (Nitrite), कार्बोनेट (Carbonate) तथा आक्सेलेट (oxalate) के नाम को क्रमशः नाइट्राइटो (nitrito), कार्बोनेटो (Carbonato) तथा आक्सेलेटो (oxalato) लिखते हैं। अकार्बनिक ऋणायनिक संलग्निकों के नाम से पहले कुछ संख्याएँ लिखते हैं तथा इन्हें छोटे कोष्ठक ( ) में बंद कर देते हैं। उदाहरणस्वरूप ट्राईफॉस्फेट को (ट्राइफॉस्फेट) लिखते हैं। आवेशहीन तथा धन आयनिक संलग्निकों के नाम को ठीक उसी प्रकार से लिखते हैं। केवल पानी (H_2O) के लिए एक्वा, अमोनिया (NH_3) के लिए ऐमीन, कार्बन मोनोऑक्साइड (CO) के लिए कार्बोनिल तथा नाइट्रोजन मोनोऑक्साइड (NO) के लिए नाइट्रोसिल लिखते हैं। इन सभी को बंद करने वाले छोटे कोष्ठक के अंदर लिखा जाता है।

(v) केंद्रीय परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या को उसके नाम के बाद छोटे कोष्ठक में रोमन संख्याओं द्वारा प्रदर्शित करते हैं। इस संख्या तथा शेष नाम के बीच में कुछ भी स्थान नहीं छोड़ा जाता है।

उदाहरण 10.2

निम्नलिखित उपसहसंयोजक यौगिकों के सूत्र लिखिए।

(i) टेट्राहाइड्रॉक्सोजिनकेट (II)
(ii) पेंटाएक्वाक्लोरोक्रोमियम (III) क्लोराइड
(iii) टेट्राब्रोमोक्यूपेरेट (II)
(iv) पेंटाकार्बोनिलआयरन (0)
(v) पोटैशियम टेट्रासाइनोक्युप्रेट (II)

हल

(i) $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (ii) $[CrCl(OH_2)_5]Cl_2$
(iii) $[CuBr_4]^{2-}$ (iv) $[Fe(CO)_5]$ (v) $K_2[Cu(CN)_4]$

उदाहरण 10.3

निम्नलिखित उपसहसंयोजन समूहों एवं यौगिकों का सही-सही क्रमबद्ध नाम लिखिए।

(i) $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ (ii) $[CrCl_3(NH_3)_3]$
(iii) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (iv) $K_4[Fe(CN)_6]$
(v) $[PtCl(NH_3)_5]Cl_3$

हल

(i) टेट्राऐमीनडाईक्लोरोकोबाल्ट (III)
(ii) ट्राईऐमीनट्राईक्लोरोक्रोमियम (III)
(iii) पोटैशियम ट्राईऑक्सैलेटोक्रोमेट (III)
(iv) पोटैशियम हेक्सासाइनोफेरेट (II)
(v) पेंटाऐमीनक्लोरोप्लैटिनम (IV) क्लोराइड

उपसहसंयोजक यौगिकों के नामकरण को स्पष्ट करते हुए कुछ उदाहरण

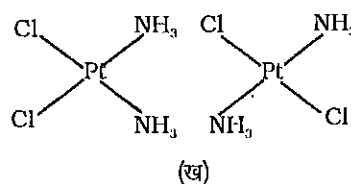
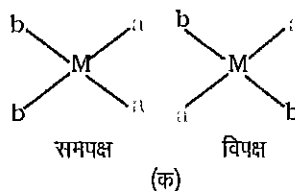
उपसहसंयोजक यौगिकों के सूत्र	उपसहसंयोजक यौगिकों के नाम
$K_3[Fe(CN)_6]$	पोटैशियम हेक्सासाइनोफेरेट(III)
$[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$	पेंटाऐमीनक्लोरोकोबाल्ट(III) क्लोराइड
$[PtCl(NH_2CH_3)(NH_3)_2]Cl$	डाईऐमीनक्लोरो (मेथिलएमीन) प्लैटिनम(II) क्लोराइड
$K_2[PdCl_4]$	*पोटैशियम टेट्राक्लोरोप्लैडेट(II)*
$Na[PtBrCl(NO_2)(NH_3)]$	सोडियम ऐमीनब्रोमोक्लोरोनाइट्राइटो- N-प्लैटिनेट(II)
$[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_3$	टेट्राऐमीनडाईएक्वाकोबाल्ट(III) क्लोराइड
$[PtCl_2(C_5H_5N)(NH_3)]$	ऐमीनडाईक्लोरो (पिरीडीन) प्लैटिनम(II)
$[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]SO_4$	टेट्राऐमीनडाईअक्वानिकैल(II) सल्फेट
$K_2[Ni(CN)_4]$	पोटैशियम टेट्रासाइनोनिकैलेट(II)
$[Co(NH_3)_6]Cl(SO_4)$	हेक्साऐमीनकोबाल्ट(III) क्लोराइड सल्फेट
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	आयरन (III) हेक्सासाइनोफेरेट (II)

10.4 उपसहसंयोजक यौगिकों में समावयवता (Isomerism in Coordination Compounds)

समावयवी वे यौगिक होते हैं जिनके आणविक सूत्र एक ही होते हैं परंतु संरचनाएँ भिन्न-भिन्न होती हैं। उपसहसंयोजक यौगिकों में निम्न प्रकार की समावयवता पाई जाती है।

10.4.1 ज्यामितीय समावयवता (Geometric Isomerism)

इस प्रकार की समावयवता का महत्त्व वर्गसमतलीय $[Ma_2b_2]$ एवं अष्टफलकीय $[Ma_2b_4]$, उपसहसंयोजन समूहों जैसे – $[PtCl_2(NH_3)_2]$ तथा $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ में क्रमशः है। अगर एक ही तरह के संलग्नी (मुख्यतया दाता परमाणु) उपसहसंयोजन बहुफलक में आसन्न स्थान पर हों तो सिस-समावयवी प्राप्त होते हैं और अगर विपरीत स्थान पर हों तो ट्रांस-समावयवी प्राप्त होते हैं (चित्र 10.4 एवं 10.5)।

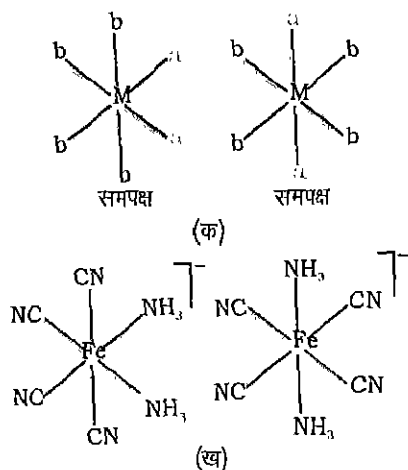
अष्टफलकीय उपसहसंयोजन समूह $[Ma_3b_3]$ में एक अन्य प्रकार की और ज्यामितीय समावयता पाई जाती है; जैसे – $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$। अगर दाता परमाणु के प्रत्येक ट्रायो अष्टफलकीय बहुफलक के कोनों पर निकटवर्ती स्थिति में हों तो **फलकीय** (facial, (fac.)) समावयवी प्राप्त होते हैं। जब दाता परमाणु के ट्रायो अष्टफलक के रेखांशिक स्थिति में हों तो **रेखांशिक** (meridional (mer.)) **समावयवी** प्राप्त होते हैं (चित्र 10.6)। ज्यामितीय समावयव अपने भौतिक गुणों में भिन्न होते हैं, जिनमें द्विध्रुव आघूर्ण और दृष्टिगत/UV स्पेक्ट्रा मुख्य हैं।

चित्र 10.4 (क) वर्ग समतलीय, $[Ma_2b_2]$ प्रकार के उपसहसंयोजक के ज्यामितीय समावयवियों का प्रस्तुतीकरण (ख) $[PtCl_2(NH_3)_2]$ के ज्यामितीय (सिस और ट्रांस) समावयवी

10.4.2 प्रकाशिक समावयवता (Optical Isomerism)

प्रकाशिक समावयवी (एक ही रासायनिक संघटन वाले) ऐसे अणु-युग्म (जिन्हें प्रतिबिंब रूप या एनैन्टिओमर भी कहते हैं) होते हैं – जो अनअध्यारोपित एक-दूसरे के दर्पण-प्रतिबिंब होते हैं। प्रकाशिक समावयवी में **किरैलिटी** (हस्तता) के गुण पाए जाते हैं। किसी यौगिक के प्रकाशिक समावयवियों के भौतिक एवं रासायनिक गुण समान होते हैं। इनमें विभेद्यगुण केवल एक ही होता है कि समावयवी ध्रुवित प्रकाश के समतल (Plane of polarised light) को या तो बाईं या

समपक्ष समपक्ष

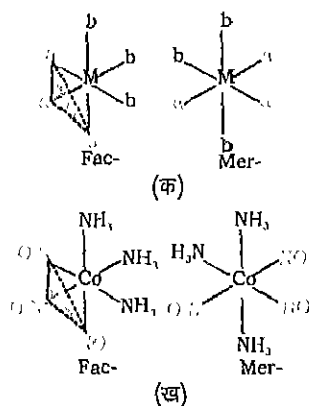
(क)

(ख)

चित्र 10.5 (क) उपसहसंयोजकों के अष्टफलकीय $[Ma_2b_4]$ के ज्यामितीय समावयवी
(ख) $[Fe(CN)_4(NH_3)_2]^-$ के ज्यामितीय (सिस और ट्रांस) समावयवी

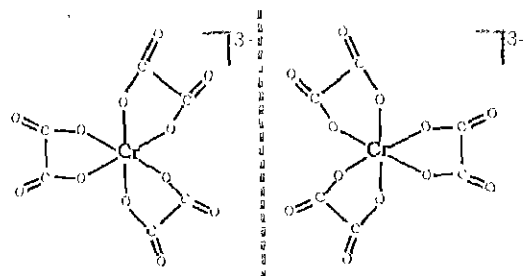
Fac- Mer-

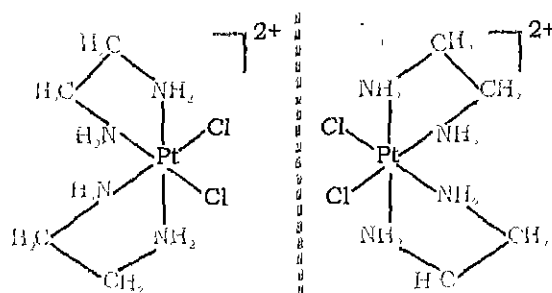
(क)

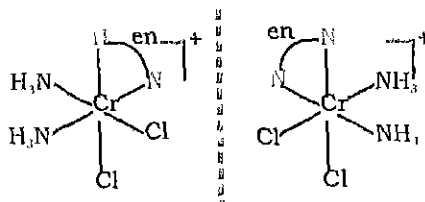
Fac- Mer-

(ख)

चित्र 10.6 (क) उपसहसंयोजक यौगिकों के अष्टफलकीय $[Ma_3b_3]$ प्रकार के फलकीय (fac) और रेखांशिक (mer) ज्यामितीय समावयवी; और
(ख) $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ के फलकीय और रेखांशिक समावयवी

दाईं तरफ घूर्णित कर देते हैं। जब घूर्णन बाईं तरफ होता है, तो **समावयवी वामावर्त** (l या –), कहा जाता है और जब घूर्णन दाईं तरफ होता है तो समावयवी को **दक्षिण-ध्रुवण घूर्णक** (d या +) कहा जाता है। d एवं l समावयवियों के साम्य मिश्रण को **रेसिमिक मिश्रण** कहते हैं। रेसिमिक मिश्रण पर घूर्णन समग्र रूप से शून्य होता है। किलेटिंग संलग्नियों वाले अष्टफलकीय उपसहसंयोजक यौगिकों के अनेकों उदाहरण ज्ञात हैं। इस प्रकार के कुछ उदाहरण हैं :

(i) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ के प्रतिबिंब रूप (चित्र 10.7)

चित्र 10.7 $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ के प्रकाशिक समावयवी

(ii) $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ की तरह के उपसहसंयोजन समूह केवल सिस (समपक्ष) प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करते हैं। एकदंतर (इस दशा में क्लोराइड, Cl^- आयन) एक-दूसरे के समपक्षीय (सिस) समावयवी होते हैं (चित्र 10.8)।

चित्र 10.8 समपक्ष $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ के प्रकाशकीय समावयवी

(iii) उपसहसंयोजन समूह, $[CrCl_2(en)(NH_3)_2]^+$ में ज्यामितीय समावयवियों को एक दंतुर संलग्नियों (इस उदाहरण में Cl^- आयनों तथा NH_3 समूहों) के संदर्भ में समपक्षीय विन्यासों d+ तथा l - समावयवियों में विभेदन किया जा सकता है (चित्र 10.9)।

चित्र 10.9 $[CrCl_2(en)(NH_3)_2]^+$ के प्रकाशिक समावयवी

10.4.3 आयनन समावयवता (Ionisation Isomerism)

जब किसी उपसहसंयोजक यौगिक में प्रतिआयन स्वयं एक प्रभावकारी संलग्नी के रूप में उपस्थित होता है तो इस प्रकार की समावयवता होती है। इस प्रकार निम्न यौगिकों के युग्मों में विलयन में विभिन्न आयन उत्पन्न होते हैं :

(i) $[Co(NO_3)(NH_3)_5]SO_4$, एवं
$[CO(SO_4)(NH_3)_5](NO_3)$
(ii) $[PtCl_2(NH_3)_4]Br_2$, एवं $[PtBr_2(NH_3)_4]Cl_2$

किसी आयनन समावयवी के विशिष्ट स्वरूप को **हाइड्रेट समावयवी** भी कहते हैं। इस प्रकार की समावयवता तब होती है जब H_2O अणु उपसहसंयोजन समूह में या फिर इसके बाहर हो। उदाहरणस्वरूप, $CrCl_3.6H_2O$ तीन प्रकार के समावयवी स्वरूपों में पाया जाता है: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, बैंगनी रंग, $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2.(H_2O)_2$, पीला हरा रंग तथा $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl.(H_2O)_2$, गहरा हरा रंग। इनके स्पष्ट रंगों के अतिरिक्त तीन समावयवियों को उनके जलीय विलयन में सिल्वर नाइट्रेट ($AgNO_3$) के जलीय विलयन को डालकर पहचाना जा सकता है। इस स्थिति में इन समावयिवों के जलीय विलयन से सिल्वर क्लोराइडों का क्रमशः 3 : 2 : 1 के अनुपात में अवक्षेपण होता है।

10.4.4 आबंध समावयवता (Linkage Isomerism)

इस प्रकार की समावयवता किसी भी ऐसे उपसहसंयोजक यौगिक में हो सकती है, जिसमें उभयदंती संलग्नक; जैसे – NO_2^- या SCN^- आयन पाए जाते हैं। उदाहरणस्वरूप $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$ के दो समावयवी स्वरूप होते हैं जो लाल एवं पीले रंग के होते हैं। लाल रंग का समावयवी $[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2+}$ पेंटाऐमीननाइट्राईट -O-कोबाल्ट (III) धनायन है, जबकि पीले रंग का समावयवी का सूत्र $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$ है। इस समावयवी का नाम पेंटाऐमीन नाइट्राइटो-N-कोबाल्ट(III) धनायन है। पहले धनायन में Co-(ONO) आबंध होता है जबकि दूसरे धनायन में NO_2^- आयन नाइट्रोजन परमाणु धातु आयन के साथ उपसहसंयोजित होता है, Co-(NO_2)।

10.4.5 उपसहसंयोजन समावयवता (Coordination Isomerism)

ऐसे उपसहसंयोजक यौगिक जो कि धनायनित एवं ऋणायनित उपसहसंयोजन समूहों से बने होते हैं, इस प्रकार की समावयवता प्रदर्शित करते हैं। इस प्रकार की समावयवता धनायन एवं ऋणायन उपसहसंयोजन समूहों में संलग्निकों के विनिमय द्वारा होती है। इस प्रकार के कुछ उदाहरण हैं :

(i) $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ तथा
$[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$
(ii) $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ तथा $[Pt(NH_3)_4]$ $[CuCl_4]$

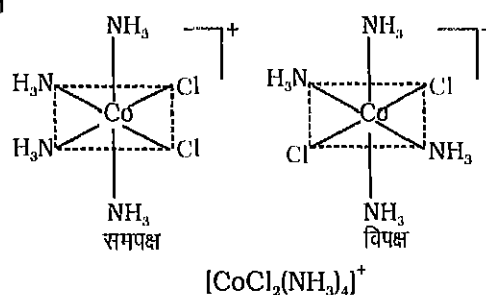
इस प्रकार के समावयवियों में महत्त्वपूर्ण भौतिक एवं रासायनिक अंतर पाए जाते हैं। उपसहसंयोजक यौगिक बहुलक तथा संलग्नी समावयवता भी प्रदर्शित करते हैं। इस प्रकार के समावयवियों के विषय में आप आगे की कक्षाओं में अध्ययन करेंगे।

उदाहरण 10.4

$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ के ज्यामितीय समावयवियों की संरचनाएँ आरेखित कीजिए।

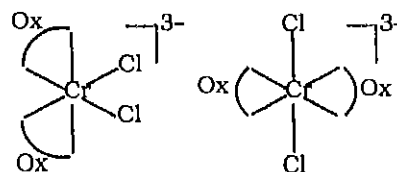
हल

समपक्ष   विपक्ष

$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$

उदाहरण 10.5

निम्नलिखित उपसहसंयोजन समूहों में कौन प्रकाशीय रूप से सक्रिय है ?
(क) समपक्ष - $[CrCl_2(OX)_2]^{3-}$
(ख) विपक्ष - $[CrCl_2(OX)_2]^{3-}$।

हल

इन उपसहसंयोजन समूहों की सरचना को निम्न तरह से प्रदर्शित किया जा सकता है।

(क) समपक्ष -$[CrCl_2(OX)_2]^{3-}$ (ख) विपक्ष -$[CrCl_2(OX)_2]^{3-}$

इनमें से (क) प्रकाशीय रूप से सक्रिय है।

10.5 उपसहसंयोजक यौगिकों में आबंधन (Bonding in Coordination Compounds)

उपसहसंयोजक यौगिकों में वर्नर सिद्धांत द्वारा प्रदर्शित आबंधन प्रकृति का कोई सुदृढ़ सैद्धांतिक आधार नहीं है। रासायनिक आबंधों के निर्माण में इलेक्ट्रॉनों के महत्त्व की मान्यता के बाद सिड्विक तथा लोरी ने सुझाव दिया कि वर्नर

सिद्धांत द्वारा प्रतिपादित प्राथमिक तथा द्वितीयक आबंधन वास्तव में आयनिक और सहसंयोजक (उपसहसंयोजक) आबंध होते हैं।

वर्नर सिद्धांत से कुछ मूल प्रश्नों के उत्तर नहीं मिलते हैं, जैसे :

(i) क्या कारण है कि कुछ निश्चित तत्व ही उपसहसंयोजक यौगिकों को बनाने का विशिष्ट गुण रखते हैं।

(ii) क्या कारण है कि उपसहसंयोजक यौगिकों के उपसहसंयोजन समूह में पाए जाने वाले आबंधों में दिशात्मक गुण पाए जाते हैं।

(iii) क्या कारण है कि उपसहसंयोजक यौगिकों में अभिलक्षणिक चुंबकीय एवं प्रकाशीय गुण पाए जाते हैं।

उपरोक्त प्रश्नों का उत्तर देने के लिए सन् 1930 ई. के बाद ही महत्त्वपूर्ण प्रयत्न किए गए। संयोजकता आबंध सिद्धांत (Valence Bond Theory, VBT); 1930 और उसके बाद के वर्षों में, क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (Crystal Field Theory, CFT) 1950 एवं 1960 के दशकों में, संलग्नक क्षेत्र सिद्धांत (Ligand Field Theory, LFT) 1960 के दशक एवं उसके बाद अणुक कक्षक सिद्धांत (Molecular Orbital Theory, MOT) 1960 के दशक तथा उसके बाद के वर्षों का उपयोग उपसहसंयोजक यौगिकों में आबंधों की प्रकृति स्पष्ट करने के लिए किया गया। इस स्तर पर हम उपसहसंयोजक यौगिकों के उपसहसंयोजन समूह में आबंधों की प्रकृति स्पष्ट करने के लिए केवल VBT तथा CFT के उपयोग की प्राथमिक विवेचना पर ही अपने ध्यान को केंद्रित करेंगे।

10.5.1 उपसहसंयोजक यौगिकों के संयोजकता आबंध सिद्धांत की विवेचना (Valence Bond Treatment of Coordination Compounds)

सन् 1931 ई. में संयोजकता आबंध सिद्धांत, VBT का उपयोग सर्वप्रथम लाइनस पाउलिंग (Linus Pauling) ने उपसहसंयोजक यौगिकों में विद्यमान आबंधों को स्पष्ट करने के लिए किया। इस विवेचना में सन्निहित मूलभूत सिद्धांत नीचे दिए गए हैं :

(i) कक्षक संकरण (Orbital hybridization),

(ii) धातु आयन/परमाणु तथा संलग्नकों के बीच आबंध,

(iii) आबंध-प्रकार तथा प्रेक्षित चुंबकीय गुणों के बीच संबंध।

संकरण का मूलभूत सिद्धांत यह है कि किसी परमाणु के असमान ऊर्जा के कक्षकों के रेखीय संयोग के फलस्वरूप समान ऊर्जा के संकरित कक्षक बनते हैं। इस प्रकार बने कक्षक निश्चित रूप से त्रिविम झुकाव रखते हैं। उपसहसंयोजक यौगिकों के लिए s, p तथा d कक्षकों से बने संकरित कक्षक अधिक उपयुक्त हैं। s, p तथा d कक्षकों के विभिन्न रेखीय संयोगों से बने संकरित कक्षक जैसे कि dsp^2, dsp^3 तथा d^2sp^3 क्रमशः **वर्गसमतलीय, त्रिसमनताक्ष-द्विपिरैमिडल** या **वर्ग पिरैमिडल** तथा **अष्टफलकीय** त्रिविम व्यवस्थाओं वाले संकरित कक्षक सामान्यतः उपसहसंयोजक यौगिकों में पाए जाते हैं।

Pd(II), Pt(II) तथा Ni(II) अधिकांशतया 4-उपसहसंयोजक वर्गसमतलीय प्रतिचुंबकीय उपसहसंयोजन समूह बनाते हैं। तलस्थ अवस्थाओं में स्वतंत्र Pd^{2+}, Pt^{2+} तथा Ni^{2+} (सभी d^8 आयन), अनुचुंबकीय होते हैं। **वर्गसमतलीय संकरण के लिए एक d, s तथा दो p कक्षक आवश्यक होते हैं। इन कक्षकों के रेखीय संयोग से dsp^2 संकर बनता है। ये ही संकरित कक्षक संलग्नकों के साथ सिग्मा आबंधों को बनाने में भाग लेते हैं। संकरण के लिए आवश्यक एक रिक्त d कक्षक प्राप्त करने के लिए अवशेष d कक्षकों में इलेक्ट्रॉन का युग्मन होता है,** जैसा कि $[Ni(CN)_4]^{2-}$ के लिए नीचे प्रदर्शित किया गया है।

	3d					4s	4p		
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	↑↓			
Ni^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓				
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓ CN^-	↑↓ CN^-	↑↓ CN^-	↑↓ CN^-	

dsp^2 संकर

इस प्रकार $[Ni(CN)_4]^{2-}$ वर्गसमतलीय और प्रतिचुंबकीय (Diamagnetic) होता है, जबकि $[NiCl_4]^{2-}$ अनुचुंबकीय होता है तथा यह चतुष्फलकीय ज्यामिति रखता है। इस विषय में VBT निरूपण में यह परिकल्पना की जाती है कि (i) d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों को भरने की स्थिति वही होती है जो कि Ni^{2+} आयन में होती है तथा (ii) धातु परमाणु के sp^3 संकरित कक्षक ($4s$ तथा $4p$ कक्षकों के रेखीय संयोग से बने) संलग्निकों के साथ आबंध बनाते हैं, जैसा कि नीचे प्रदर्शित किया गया है:

	3d					4s	4p		
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	↑↓			
Ni^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓				
$[Ni(Cl)_4]^{2-}$	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	↑↓ Cl^-	↑↓ Cl^-	↑↓ Cl^-	↑↓ Cl^-

sp^3 संकर

उपरोक्त से यह स्पष्ट है कि $[NiCl_4]^{2-}$ में दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं। अतः यह अनुचुंबकीय होता है।

दोनो उपसहसंयोजन समूह $[Ni(CN)_4]^{2-}$ तथा $[NiCl_4]^{2-}$ आबंधों की चुंबकीय कसौटियों को स्पष्ट करते हैं। **इसका अर्थ यह हुआ कि अगर उपसहसंयोजन समूह के चुंबकीय गुण ज्ञात हों तो इस समूह के ज्यामिति की प्रागुक्ति की जा सकती है।** उपरोक्त से स्पष्ट है कि प्रतिचुंबकीय स्पीशीज़ वर्गसमतलीय होता है जबकि अनुचुंबकीय स्पीशीज़ चतुष्फलकीय होता है।

V.B. सिद्धांत अनुसार किसी अष्टफलकीय उपसहसंयोजन समूह में उपस्थित केंद्रीय धातु आयन अपने $(n-1)d^2nsnp^3$ या $nsnp^3nd^2$ संकरित कक्षकों का उपयोग करके संलग्निकों के साथ छः उपसहसंयोजित आबंध बनाने की विधि को स्पष्ट करता है। $(n-1)d^2nsnp^3$ संकरित कक्षकों का उपयोग करने वाले एक उपसहसंयोजन समूह का उदाहरण है $[Fe(CN)_6]^{4-}$। इनकी इलेक्ट्रॉनिक संरचनाओं को नीचे प्रदर्शित किया गया है।

	(n-1)d					ns	np		
Fe	↑↓	↓	↓	↓	↓	↑↓			
Fe^{2+}	↑↓	↓	↓	↓	↓				
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓ L	↑↓ L	↑↓ L	↑↓ L	↑↓ L	↑↓ L

(अपने-अपने संलग्नकों $L = CN^-$, NH_3 द्वारा प्रदत्त इलेक्ट्रॉन युग्मों द्वारा भरे गए d^2sp^3 संकरित कक्षक)

$(n-1)d$ कक्षकों का दुबारा भरा जाना इन समूहों को अतिरिक्त स्थायित्व प्रदान करता है तथा इन कक्षकों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की अनुपस्थिति इन्हें प्रतिचुंबकीय बनाती है।

Co^{3+} और Fe^{2+} सम इलेक्ट्रॉनी हैं और Co^{3+} भी प्रतिचुंबकीय समूह $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ बनाता है।

उदाहरण 10.6

वर्गसमतलीय $[Pt(CN)_4]^{2-}$ आयन में उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या की प्रागुक्ति कीजिए।

हल

Pt^{2+} आयन एक d^8 आयन है। वर्गसमतलीय ज्यामिति के लिए dsp^2 संकरित कक्षक आवश्यक हैं। एक d कक्षक प्राप्त करने के लिए अवशेष कक्षकों में इलेक्ट्रॉन युग्मन होता है। इस प्रकार $[Pt(CN)_4]^{2-}$ आयन में कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं पाया जाता है।

यद्यपि V.B. सिद्धांत उपसहसंयोजक यौगिकों का बनना, उनकी संरचनाओं तथा उनके चुंबकीय गुणों को काफी हद तक स्पष्ट करता है, फिर भी इसमें निम्नलिखित कमियाँ पाई जाती हैं :

- इसमें कई प्रकार के पूर्वानुमान हैं।
- इसमें चुंबकीय आँकड़ों की कोई मात्रात्मक व्याख्या नहीं है।
- यह उपसहसंयोजक यौगिकों के स्पेक्ट्रमितीय गुणों के विषय में कुछ भी नहीं बताता है।
- यह सिद्धांत उपसहसंयोजक यौगिकों के ऊष्मा गतिकीय या अणुगतिकीय स्थायित्व का कोई भी मात्रात्मक विवरण नहीं प्रदान करता है।
- यह 4-उपसहसंयोजक यौगिकों की चतुष्फलकीय या वर्गसमतलीय संरचनाओं के विषय में सही-सही प्रागुक्ति नहीं करता है।
- यह दुर्बल तथा प्रबल संलग्नियों में विभेद नहीं करता है।

उपसहसंयोजक यौगिकों के विषय में VBT की कमियों को काफी हद तक क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत द्वारा दूर किया गया है। अब हम क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत को विवरण के लिए लेंगे।

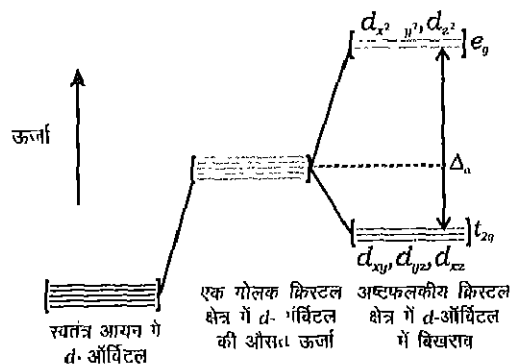
10.5.2 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (Crystal Field Theory)

मूलतः ठोसों के प्रकाशिक गुणों को स्पष्ट करने के लिए क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत को प्रस्तावित किया गया। 1950 के दशकों में इस सिद्धांत का उपयोग उपसहसंयोजक यौगिकों के अध्ययन में किया गया। क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत में संलग्निकों को एक बिंदु आवेश के रूप में कल्पित किया जाता है और केंद्रीय धातु परमाणु/आयन के इलेक्ट्रॉन और संलग्नकों के बीच अन्योन्यक्रिया की प्रकृति को स्थिर वैद्युत माना जाता है। किसी विलगित गैसीय धातु परमाणु/आयन के पाँचों d कक्षकों की ऊर्जा का मान बराबर होता है। इसका अर्थ यह होता है कि ये कक्षक तलस्थ (degenerate) अवस्था में होते हैं। यह अवस्था तब तक बनी रहती है जब तक कि केंद्रीय

धातु परमाणु/आयन के चारों तरफ ऋण आवेशों का एक गोलतः सममित क्षेत्र रहता है। किसी जटिल यौगिक में जब यह ऋण आवेशित क्षेत्र संलग्नकों के कारण (या तो ऋणायन या किसी द्विध्रुवीय अणु के ऋणात्मक अंत जैसे कि NH_3 अणु में नाइट्रोजन परमाणु या H_2O अणु में ऑक्सीजन परमाणु होता है तो यह असममित हो जाता है और d कक्षकों की तलस्थ अवस्था (degeneracy) समाप्त हो जाती है। इसके परिणामस्वरूप, d कक्षकों की ऊर्जा का विघटन हो जाता है। यह **विघटन क्रिस्टल क्षेत्र की प्रकृति के ऊपर निर्भर करता है। वास्तव में d कक्षकों का विघटन एवं उसका प्रभाव उपसहसंयोजक यौगिकों की विवेचना का मूलभूत आधार है।**

(A) अष्टफलकीय उपसहसंयोजन समूहों में क्रिस्टल क्षेत्र प्रभाव (Crystal Field Effects in Octahedral Coordination Entities)

सुविधा के लिए हम यह कल्पना करते हैं कि छः संलग्नी कार्टीसियन अक्षों की तरफ स्थित होते हैं तथा धातु आयन केंद्र (origin) पर स्थित होते हैं (चित्र 10.10)। जैसा कि गोलतः सममित क्षेत्र में है, संलग्नकों के पहुँचने पर पहले d कक्षकों की ऊर्जाओं में स्वतंत्र आयन के d कक्षकों की ऊर्जा की तुलना में कुछ वृद्धि होती है। इसके पश्चात् अक्षों X, Y तथा Z की तरफ पाए जाने वाले कक्षक, (d_{z^2} तथा $d_{x^2-y^2}$) अक्षों X, Y तथा Z के बीच पाए जाने वाले कक्षकों d_{xy}, d_{yz} तथा d_{xz} की तुलना में अधिक प्रबलता से प्रतिकर्षित होते हैं। इस प्रकार गोलतः क्रिस्टल क्षेत्र की औसत ऊर्जा की तुलना में d_{z^2} तथा $d_{x^2-y^2}$ कक्षकों की ऊर्जा में वृद्धि हो जाती है तथा d_{xy}, d_{yz} एवं d_{xz} कक्षकों की ऊर्जा में कमी हो जाती है। इस प्रकार समान ऊर्जा वाले (degenerate) d कक्षकों का समुच्चय विभिन्न ऊर्जा वाले, दो समुच्चयों में विभक्त हो जाता है। कम ऊर्जा वाला समुच्चय t_{2g} तथा अधिक ऊर्जा वाला समुच्चय e_g समुच्चय कहा जाता है। इन समुच्चयों के बीच ऊर्जाओं के अंतर को Δ_0 से प्रदर्शित करते हैं (Δ_0 में पादांक 'o' अष्टफलकीय को प्रदर्शित करता है) (चित्र 10.10)।

अब हम Ti^{3+} (d^1) आयन द्वारा जलीय विलयन में बने d^1 उपसहसंयोजन समूह $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ के विषय में Δ_o के महत्त्व पर विचार करेंगे। स्पष्टतः, एकल d इलेक्ट्रॉन कम ऊर्जा वाले t_{2g} कक्षकों में से किसी एक कक्षक में स्थान ग्रहण करेगा। d^2 तथा d^3 उपसहसंयोजन समूहों में

चित्र 10.10 एक गोलाकार क्षेत्र के सापेक्ष अष्टफलकीय क्षेत्र में d-ऑर्बिटल में बिखराव

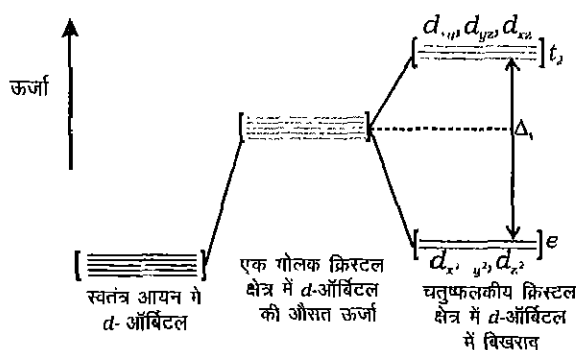
d इलेक्ट्रॉन t_{2g} कक्षकों में से हुंड नियम के अनुसार प्रत्येक में एक-एक होते हैं। d^4 आयनों के लिए इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के दो संभावित प्रारूप हैं : (i) चौथा इलेक्ट्रॉन उच्चतर e_g कक्षकों में से किसी एक कक्षक में स्थान ग्रहण करेगा या (ii) यह t_{2g} कक्षकों में विद्यमान किसी एक कक्षक के इलेक्ट्रॉन के साथ युग्मन करेगा। **वास्तविक इलेक्ट्रॉनिक विन्यास का निर्धारण Δ_0 तथा P के तुलनात्मक मान पर निर्भर करता है (यहाँ P किसी कक्षक में आवश्यक इलेक्ट्रॉन युग्मन ऊर्जा प्रदर्शित करता है)।**

अगर Δ_0 का मान P के मान से कम है ($\Delta_0 < P$) तो हमें दुर्बल क्षेत्र उच्च प्रचक्रण स्थिति प्राप्त होती है और चौथा इलेक्ट्रॉन e_g कक्षकों में से किसी एक कक्षक में स्थान ग्रहण करेगा और इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $t_{2g}^3 e_g^1$ होगा। यदि किसी दुर्बल क्षेत्र वाले उपसहसंयोजन समूह में पाँचवा इलेक्ट्रॉन जुड़ता है तो इलेक्ट्रानिक विन्यास $t_{2g}^3 e_g^2$ होता है।

जब $\Delta_o > P$ हो तो हमें प्रबल क्षेत्र तथा न्यून प्रचक्रण की स्थिति प्राप्त होती है। ऐसी स्थिति में t_{2g} स्तरों में इलेक्ट्रॉन युग्मन होता है और e_g स्तर रिक्त रहते हैं। d^1 से d^6 आयनों में e_g स्तर रिक्त ही रहते हैं। परिकलन से ऐसा पाया गया है कि चार से सात इलेक्ट्रान वाले सहसंयोजक स्पीशीज प्रबल क्षेत्र के लिए कमजोर क्षेत्र की अपेक्षा अधिक स्थायी हैं।

(B) चतुष्फलकीय उपसहसंयोजन समूहों में क्रिस्टल क्षेत्र प्रवाह (Crystal Field Effects in Tetrahedral Coordination Entities)

चतुष्फलकीय उपसहसंयोजन समूह के बनने में पास पहुँचने वाले संलग्नियों तथा धातु के कक्षकों के बीच संबंध को

चित्र 10.11 में प्रदर्शित किया गया है। इस दशा में d कक्षक विपाटन (चित्र 10.11) उल्टा हो जाता है और अष्टफलकीय क्षेत्र विपाटन की तुलना में यह विपाटन छोटा होता है। एक ही धातु, एक ही प्रकार के संलग्नियों तथा धातु-संलग्नी दूरियों के लिए यह दर्शाया जा सकता है कि $\Delta_t = -4/9\ \Delta_o$ परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉन युग्मन को बलात् प्रभावी करने के लिए d कक्षक विपाटन ऊर्जाओं का मान बहुत अधिक नहीं होता है। अतः **न्यून प्रचक्रण विन्यास** बहुत ही कम पाया जाता है।

*चित्र **10.11** स्वतंत्र आयन में उसके d-ऑर्बिटलों पर चतुष्फलकीय क्रिस्टल क्षेत्र का प्रभाव। परिपाटी अनुसार t_2 और e ऑर्बिटलों के समुच्चय के संदर्भ में पदांक g को निरस्त कर दिया जाता है।*

कक्षक विपाटन ऊर्जा Δ के मान को निर्धारित करने वाले अनेक कारण हैं। इन्हें नीचे दिया गया है :

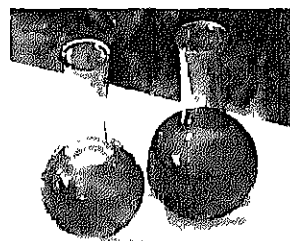
(i) धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation State of the Metal Ion): सामान्यतया केंद्रीय धातु आयन पर जितना अधिक उच्च आयनिक आवेश होगा उसके लिए Δ का मान उतना ही अधिक होगा। आयनिक आवेश का मान धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था पर निर्भर करता है।

(ii) धातु आयन की प्रकृति (Nature of the Metal Ion): किसी समूह में सदृश समूहों के लिए Δ का मान भिन्न-भिन्न होता है। इनमें क्रम साधारणतया $3d < 4d < 5d$ होता है। इस प्रकार Cr से Mo तक या Co से Rh तक जाने में Δ_o के मान में लगभग ~50% की वृद्धि होती है। इसके परिणामस्वरूप द्वितीय तथा तृतीय संक्रमण श्रेणियों की तुलना में प्रथम संक्रमण श्रेणी के उपसहसंयोजन समूहों में निम्न प्रचक्रण की प्रवृत्ति पाई जाती है।

(iii) उपसहसंयोजन समूह की ज्यामिति (Geometry of the Coordinate Ion): Δ का मान Δ_o के मान की तुलना में ~50% अधिक होता है।

(iv) संलग्नी की प्रकृति (Nature of the Ligand): संलग्नियों को उनके बढ़ते हुए क्षेत्र प्रबलता के क्रम में व्यवस्थित किया जा सकता है।

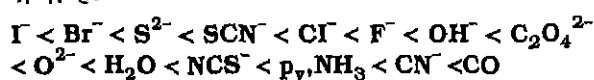
10.5.3 उपसहसंयोजक यौगिकों में रंग (Colour in Coordination Compounds)

संक्रमण धातुओं के उपसहसंयोजक यौगिको में मनमोहक रंग पाये जाते हैं। संक्रमण धातु आयनों के जलीय विलयन का रंग उनके जलीय संकरों की उपस्थिति के संगत होता है। अष्टफलकीय $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ का रंग गुलाबी होता है जबकि $[CoCl_4]^{2-}$ का रंग नीला होता है। $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ के जलीय विलयन में अमोनिया डालने पर इसका रंग नीला हो जाता है और $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ बनता है। बैंगनी $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ का अपचयन होने पर गहरे नीले रंग का $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ प्राप्त होता है। हम यह जानते हैं कि किसी वस्तु का रंग दृश्य वैद्युत-चुंबकीय भाग (400 से 700 nm) में एक विशिष्ट तरंगदैर्ध्य पर प्रकाश के अवशोषण तथा अवशेष भाग के संचरण एवं परावर्तन के कारण होता है। कोई वस्तु काली होती है, अगर वह संपूर्ण दृश्य प्रकाश को अवशोषित करती है। सारणी 10.3 में उपसहसंयोजन समूहों के प्रेक्षित रंग और प्रकाश तरंगदैर्ध्य में संबंध दिया गया है। उपसहसंयोजक यौगिकों में प्रकाश अवशोषण की क्रिया विधि यह है कि समुचित ऊर्जा के फोटोन उपसहसंयोजन समूह को तलस्थ अवस्था से उत्तेजित अवस्था में ले जाते हैं। प्रकाश अवशोषण की सही क्रियाविधि का विस्तृत विवरण इस पुस्तक के क्षेत्र के बाहर है। फिर भी विलयन में Cu (II) आयनों के लिए यह कल्पना की जा सकती है कि d इलेक्ट्रॉनों में से एक इलेक्ट्रॉन t_{2g} सेट (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) कक्षक समूह से e_g सेट ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} कक्षक समूह) को उत्तेजित होना है। चूँकि इस दशा में उच्च ऊर्जा संचारित होती है अतः निम्न ऊर्जा प्रकाश (लाल रंग क्षेत्र) अवशोषित होता है। जलीय विलयन में Cu(II) आयन के लिए ऊर्जा अंतराल Δ_0 का मान अपेक्षतया कम होता है।

संलग्नी स्पीशीज में परिवर्तनस्वरूप रंग में परिवर्तन। बाईं तरफ कोबाल्ट (II) क्लोराइड का जलीय विलयन है। यहाँ गुलाबी रंग $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ के कारण है। दाईं तरफ की स्थिति दर्शाती है कि HCl विलयन डालने पर $[CoCl_4]^{2-}$ संकर बनने के कारण गुलाबी रंग नीले रंग में बदल गया।

सारणी 10.3 : कुछ उपसहसंयोजन समूहों में प्रेक्षित रंग तथा अवशोषित प्रकाश तरंगदैर्ध्य में संबंध

उपसहसंयोजन समूह	अवशोषित प्रकाश का तरंगदैर्ध्य (nm)	अवशोषित प्रकाश का रंग	उपसहसंयोजन समूह का रंग
$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$	535	पीला	बैंगनी
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	500	नीला-हरा	लाल
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	475	नीला	पीला-नारंगी
$[Co(CN)_6]^{3-}$	310	पराबैंगनी	हल्का-पीला
$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	600	लाल	नीला
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	498	नीला-हरा	बैंगनी

एक ही धातु आयन परंतु विभिन्न संलग्निकों वाले अनेकों उपसहसंयोजक यौगिकों के लिए स्पेक्ट्रमी आँकड़ों का उपयोग करके प्रत्येक संलग्नक के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन की गणना की गई है और इसके आधार पर स्पेक्ट्रो रासायनिक श्रेणी की व्यवस्था की गई है। यह **स्पेक्ट्रो रासायनिक श्रेणी है:**

$$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < O^{2-} < H_2O < NCS^- < p_y, NH_3 < CN^- < CO$$

स्पेक्ट्रो रासायनिक श्रेणी का उपयोग उपसहसंयोजक यौगिकों में आबंध प्रकृति तथा इन यौगिकों की संरचना ज्ञात करने में किया जाता है।

	3d	4s 4p 4d	
Fe^{3+}	↑ ↑ ↑ ↑ ↑		अनुचुंबकीय आंतरिक कक्षक समूह
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	↑↓ ↑↓ ↓	[↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓]	

d^2sp^3 संकरित कक्षक जो कि 6 CN^- संलग्नियों द्वारा प्रदत्त इलेक्ट्रॉन युग्मों से भरे गए हैं

	3d	4s 4p 4d	
$[FeF_6]^{3-}$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	[↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓]	अनुचुंबकीय बाह्य कक्षक समूह

sp^3d^2 संकरित कक्षक जो कि 6 F^- संलग्नियों द्वारा प्रदत्त इलेक्ट्रॉन युग्मों से भरे गए हैं

	3d	4s 4p 4d	
Co^{3+}	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑		प्रतिचुंबकीय आंतरिक कक्षक समूह
$[Co(ox)]^{3-}$	↑↓ ↑↓ ↑↓	[↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓]	

d^2sp^3 संकरित कक्षक जो कि 3 ox^{2-} संलग्नियों द्वारा प्रदत्त 6 इलेक्ट्रॉन युग्मों द्वारा परिपूरित हैं।

	3d	4s 4p 4d	
$[Co(F_6)]^{3-}$	↑↓ ↓ ↓ ↓ ↓	[↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓]	अनुचुंबकीय बाह्य कक्षक समूह

sp^3d^2 संकरित कक्षक जो कि 6 F^- संलग्नियों द्वारा प्रदत्त इलेक्ट्रॉन युग्मों से परिपूरित हैं।

10.5.4 उपसहसंयोजक यौगिकों के चुंबकीय गुण (Magnetic Properties of Coordination Compounds)

उपसहसंयोजन समूहों के विषय में अतिरिक्त जानकारी इनके **चुंबकीय प्रवृत्ति के निर्धारण** से की जा सकती है। हम जानते हैं कि उपसहसंयोजक यौगिकों में सामान्यतया आंशिक रूप से भरे हुए d कक्षक होते हैं। इस प्रकार ऐसी आशा की जाती है कि इन यौगिकों के **अभिलाक्षणिक चुंबकीय गुण** केंद्रीय धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, उपसहसंयोजन संख्या तथा संलग्नियों के क्षेत्र की प्रकृति पर निर्भर करता है। उपसहसंयोजक यौगिकों के चुंबकीय आघूर्ण को प्रयोग द्वारा ज्ञात करना संभव है। चुंबकीय आघूर्ण का उपयोग उपसहसंयोजक यौगिकों की संरचना ज्ञात करने में किया जा सकता है।

प्रथम संक्रमण श्रेणी के धातुओं के उपसहसंयोजक यौगिकों के चुंबकीय आंकड़ों के विवेचनात्मक अध्ययन से यह स्पष्ट होता है कि इसमें कुछ कठिनाइयाँ हैं। तीन इलेक्ट्रॉन तक के d कक्षकों वाली धातु आयनों जैसे कि $Ti^{4+}(d^0)$; $Ti^{3+}(d^1)$; $Ti^{2+}(d^2)$; V^{2+} तथा Cr^{3+} (d^3) में अष्टफलकीय संकरण हेतु $4s$ एवं $4p$ कक्षकों के साथ दो रिक्त $3d$ कक्षक उपलब्ध हैं। इन स्वतंत्र आयनों तथा उनके उपसहसंयोजन समूहों के चुंबकीय

गुण समान होते हैं। जब तीन से अधिक $3d$ इलेक्ट्रॉन उपलब्ध हों तो अष्टफलकीय संकरण हेतु $3d$ कक्षक युग्म सीधे तौर पर उपलब्ध नहीं होते हैं (हुंड नियम के फलस्वरूप)। इस प्रकार d^4 (Cr^{2+}, Mn^{3+}), d^5(Mn^{2+}, Fe^{3+}), d^6(Fe^{2+}, CO^{3+}) आयनों में $3d$ इलेक्ट्रॉन युग्मन के फलस्वरूप $3d$ कक्षकों का एक रिक्त युग्म प्राप्त होता है जिसके कारण क्रमशः दो, एक तथा शून्य इलेक्ट्रॉन अयुग्मित रहते हैं।

अनेकों उदाहरणों में विशिष्ट रूप से d^6 आयनों वाले उपसहसंयोजक यौगिकों के चुंबकीय आंकड़ों तथा अधिकतम प्रचक्रण युग्मन में सहमति है, फिर भी d^4 तथा d^5 आयनों वाली स्पीशीज़ में कुछ जटिलताएँ हैं। $[Fe(CN)_6]^{3-}$ में एक एकल अयुग्मित इलेक्ट्रॉन का चुंबकीय आघूर्ण होता है जब कि $[FeF_6]^{3-}$ में पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों का अनुचुंबकीय आघूर्ण होता है। $[CoF_6]^{3-}$ आयन चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के साथ अनुचुंबकीय होता है जबकि $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ प्रतिचुंबकीय होता है। इस आभासी असंगति की व्याख्या V.B. सिद्धांत द्वारा **आंतरिक कक्षक** तथा **बाह्य कक्षक** उपसहसंयोजन समूहों (संकरों) के बनने के संदर्भ में की गई है। इसके लिए पिछले पृष्ठ पर दिए गए बॉक्स का अवलोकन करें।

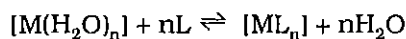
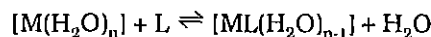
क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत काफी हद तक उपसहसंयोजक यौगिकों के बनने, उनकी संरचनाओं, प्रकाशिक तथा चुंबकीय गुणों की व्याख्या करने में सफल रहा। फिर भी, इस कल्पना से कि संलग्नक बिंदु आवेश होते हैं, यह निष्कर्ष निकलता है कि ऋणायनित संलग्नकों द्वारा विपाटन प्रभाव अधिकतम होना चाहिए। वास्तव में ऋणायनित संलग्नक स्पेक्ट्रमी रासायनिक श्रेणी के अंत में पाए जाते हैं। OH^- जो कि स्पेक्ट्रमी रासायनिक श्रेणी में H_2O तथा NH_3 के नीचे पाया जाता है, अधिक विपाटन उत्पन्न करता है। ये CFT की कुछ कमजोरियाँ हैं।

10.6 उपसहसंयोजक यौगिकों का स्थायित्व (Stability of Coordination Compounds)

किसी उपसहसंयोजक यौगिक $[ML_n]$ में स्थायित्व का मापन समग्र अभिक्रिया–

$$\beta_n = [ML_n]/[M(H_2O)_n][L]^n$$

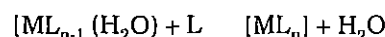
के लिए दिए गए व्यंजक :

$$[M(H_2O)_n] + nL \rightleftharpoons [ML_n] + nH_2O$$

में β_n स्थायित्व स्थिरांक द्वारा दिया जाता है। परिपाटी के अनुसार विस्थापित पानी के अणुओं की उपेक्षा कर दी जाती है क्योंकि इसकी सांद्रता स्थिर रहती है। उपरोक्त समग्र अभिक्रिया कई पदों में संपन्न होती है। प्रत्येक पदीय अभिक्रियाओं के लिए विरचन स्थिरांक का मान भिन्न-भिन्न $K_1, K_2, K_3 \ldots\ldots K_n$ होता है जैसा कि नीचे दिया गया है।

$$[M(H_2O)_n] + L \rightleftharpoons [ML(H_2O)_{n-1}] + H_2O$$

इस अभिक्रिया के लिए:

$$K_1 = [ML(H_2O)_{n-1}] / [M(H_2O)_n][L]$$

इसी प्रकार

$$[ML_{n-1}(H_2O) + L \quad [ML_n] + H_2O$$

इस अभिक्रिया के लिए

$$K_n = [ML_n] / [ML_{n-1}(H_2O)][L]$$

इस प्रकार समग्र अभिक्रिया

$$[M(H_2O)_n] + nL \quad [ML_n] + nH_2O$$

के लिए β_n का मान

$$\beta_n = K_1 \times K_2 \times K_3 \times \ldots\ldots \times K_n$$

होगा। जब निकाय स्थिर अवस्था को प्राप्त होता है तो स्थायित्व स्थिरांक, β_n ऊष्मागतिक स्थायित्व से संबंधित होता है। अधिकांशतः मापनों को जलीय विलयनों में किया गया है। इसका मतलब यह है कि अक्वा संकर $[M(H_2O)_n]$ से संलग्नक L द्वारा पानी के अणुओं के विस्थापन के फलस्वरूप धातु संकर $[ML_n]$ बनता है। आवेश की उपेक्षा करके तथा L को एक दंती संलग्नक मानकर धातु संकर $[ML_n]$ का बनना ऊपर प्रदर्शित किया गया है। $K_1, K_2, K_3 \ldots\ldots K_n$ को $[ML_n]$ संकर बनने का पदशः स्थिरांक (पदशः विरचन स्थिरांक) कहते हैं।

स्थायित्व स्थिरांक के विषय में ढेर सारे आँकड़ों के आधार पर निम्नलिखित सामान्यीकरण किया जा सकता है :

- किसी दिए गए धातु तथा संलग्नी के लिए धातु आयन पर आवेश का मान जितना अधिक होगा धातु संकर का स्थायित्व उतना ही अधिक होगा। इस प्रकार +3 आवेश वाले धातु आयन के उपसहसंयोजन समूह का स्थायित्व +2 आवेश वाले धातु आयन के उपसहसंयोजन समूह से अधिक होगा। प्रथम श्रेणी के द्विसंयोजी संक्रमण धातु आयनों, (M^{2+}) के उपसहसंयोजन समूहों के स्थायित्व धातु आयन संकर के संलग्नियों का विचार न करते हुए, **इरविंग-विलियम** (Irving–Williams) **क्रम** $Mn^{II} < Fe^{II} < Co^{II} < Ni^{II} < Cu^{II} < Zn^{II}$ में परिवर्तित होते हैं।

- **'क' वर्ग की ग्राही** जैसे वर्ग 1 और 2 की धातुएँ और आंतरिक संक्रमण तत्त्व तथा संक्रमण श्रेणी के प्रारंभिक सदस्य (वर्ग 3 से 6) N, O, अथवा F दाता परमाणु वाले संलग्नियों के साथ अधिक स्थायित्व वाले उपसहसंयोजन समूह बनाते हैं।
- **'ख' वर्ग के ग्राही** जैसे संक्रमण तत्व– Rh, Pd, Ag, Ir, Au और Hg जिनमें *d* कक्षक लगभग पूरी तरह से भरे रहते हैं अपेक्षाकृत अधिक स्थायी संकर उन संलग्नियों के साथ बनाते हैं, जिनके दाता परमाणु वर्ग 15, 16 और 17 के भारी तत्वों के होते हैं।
- कीलेट वलयों के बनने के ऊपर भी उपसहसंयोजन समूहों का स्थायित्व निर्भर करता है। अगर L एकदन्ती संलग्नी है और L-L द्विदंती संलग्नी है और अगर संलग्नियों L तथा L-L के दाता परमाणु एक ही हों तो संकर से L को L-L विस्थापित कर देगा। कीलेट बनने के कारण इस प्रकार के स्थाईकरण को **कीलेट प्रभाव** कहते हैं। जैव-प्रणालियों तथा वैश्वेषिक रसायन में इसका महत्त्व बहुत अधिक होता है। 5- या 6- सदस्यीय वलयों के लिए कीलेट प्रभाव अधिकतम होता है। सामान्य रूप से किसी संकर में जितने अधिक वलय होंगे उसका स्थायित्व भी उतना ही अधिक होगा।
- अगर बहुदंती संलग्नी चक्रीय (cyclic) हो और उसमें त्रिविम प्रभाव (Steric Effect) विपरीत हो तो स्थायित्व में और अधिक वृद्धि हो जाती है। इसे **दीर्घ चक्रीय प्रभाव** (Macrocyclic Effect) कहते हैं।

10.7 कार्बधात्विक यौगिक (Organometallic Compounds)

परिभाषा के अनुसार किसी **कार्बधात्विक यौगिक में कम से कम एक धातु-कार्बन आबंध होना चाहिए।** कार्बधात्विक यौगिकों और अन्य यौगिकों के बीच कोई सीमा रेखा अच्छी तरह से परिभाषित नहीं है। यद्यपि CO को कार्बनिक यौगिक नहीं माना जाता है, फिर भी $[Ni(CO)_4]$ को कार्बधात्विक यौगिक कहते हैं। अनुलग्नक धात्विक में सम्मिलित उपधातुओं (Metalloids) जैसे कि बोरॉन, सिलिकॉन, आर्सेनिक को यथार्थ रूप में धातुएँ ही गिना जाता है। परिपाटी के अनुसार धातुओं के साइनाइडों में यद्यपि M–C आबंध होता है, फिर भी उन्हें कार्बधात्विकों में सम्मिलित नहीं किया जाता है।

वर्गीकरण (Classification)

मुख्य रूप से कार्बधात्विकों को दो भागों में बांटा गया है:

(i) **मुख्य समूह के कार्बधात्विक**, तथा

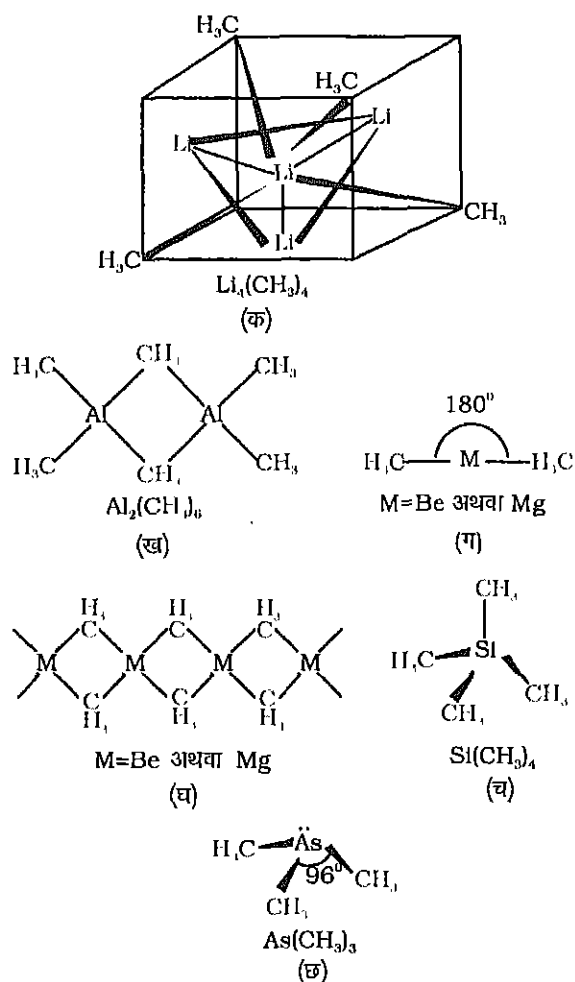
(ii) ***d*- एवं *f*-ब्लॉक के कार्बधात्विक**

ऐतिहासिक रूप से कार्बधात्विकों का अध्ययन मुख्य समूह के तत्वों के कार्बधात्विकों के साथ प्रारंभ हुआ। अतः हम सर्वप्रथम मुख्य समूह के कार्बधात्विकों को लेंगे।

10.7.1 मुख्य समूह के कार्बधात्विक (Main Group Organometallics)

ई.सी. फ्रैंकलैंड (E.C. Frankland) प्रथम रसायनज्ञ थे जिन्होंने सन् 1948 ई. में एक कार्बधात्विक यौगिक डाईमेथिलजिंक $(CH_3)_2Zn$, को संश्लेषित किया। आगे के 14 वर्षों में उन्होंने $Zn(C_2H_5)_2$, $Hg(CH_3)_2$, $Sn(CH_3)_4$ एवं $B(CH_3)_3$ को बनाया। उन्होंने ही सर्वप्रथम कार्बधात्विक पद को भी रसायन विज्ञान की परिभाषा में परिवर्तित किया। *Li, Mg, Be, Al तथा Si के कार्बधात्विक यौगिकों को औद्योगिक* महत्त्व बीसवीं शताब्दी के प्रारंभिक वर्षों में प्राप्त हुआ।

***s*- तथा *p*-ब्लॉक के कार्बधात्विकों का नामकरण कार्बनिक रसायन में प्रयुक्त प्रतिस्थापितों के नाम के अनुसार किया गया।** उदाहरणस्वरूप CH_3Li तथा $B(CH_3)_3$ को क्रमशः मेथिललीथियम तथा ट्राईमेथिल बोरॉन (जिसे ट्राईमेथिल बोरेन भी कहते हैं) कहा जाता है क्योंकि इनको LiH तथा BH_3 में हाइड्रोजन के स्थान पर CH_3 समूह को प्रतिस्थापित करके इनका व्युत्पन्न बनाया गया है। इस प्रकार $Si(CH_3)_4$ तथा $As(CH_3)_3$ को क्रमशः ट्राईमेथिलसीलेन तथा ट्राईमेथिलआर्सेन कहते हैं।

कार्बधात्विक यौगिकों में धात्विक तत्व के ऑक्सीकरण संख्या के मान का निर्धारण कार्बनिक अर्धांश को इकाई ऋण आवेशित (1–) मानकर किया जाता है। उदाहरण के लिए $Zn(CH_3)_2$ में CH_3 समूह को इकाई ऋण आवेशित (1–) मानकर Zn की ऑक्सीकरण संख्या के मान का निर्धारण 2+ किया गया है। *s*- ब्लॉक के तत्वों के एल्काइलों में धातु-कार्बन आबंध अत्यधिक ध्रुवीय $(M^{\delta+}–C^{\delta-})$ होता है। वर्ग *14, 15 तथा 16 के कार्बधात्विकों में M–C आबंध तुलनात्मक* दृष्टि से कम ध्रुवीय होते हैं। Li, Na, Be, Mg तथा Al के मिथाइल यौगिक एल्काइल अणु सेतु तथा बहुकेंद्रीय दो इलेक्ट्रॉन से जुड़े होते हैं। कुछ निरूपक मुख्य वर्ग के तत्वों के कार्बधात्विकों की संरचनाओं को चित्र 10.12 में दिया गया है।

चित्र 10.12 कुछ मुख्य वर्ग के तत्वों के कार्बधात्विक यौगिकों की संरचनाएँ

विद्युत्धनीय धातुओं के कार्बधात्विक यौगिक प्रबल अपचायक होते हैं। वे स्वतः ज्वलनशील होते हैं।

10.7.2 *d*- तथा *f*-ब्लॉक के कार्बधात्विक यौगिक (*d*- and *f*-block Organometallic Compounds)

ऐतिहासिक दृष्टि से सन् 1827 ई. में *d*- ब्लॉक के तत्व प्लेटिनम का कार्बधात्विक यौगिक ट्राइक्लोरोएथेनप्लैटिनेट (II) सर्वप्रथम **डब्ल्यू.सी. जाइसे** (W.C. Zeise) ने बनाया। ट्राइक्लोरोएथेन प्लेटिनेट (II) $[PtCl_3(C_2H_4)^-]$ की संरचना को चित्र 10.13 में प्रदर्शित किया गया है। मांड, लांगर तथा क्विन्के (Mond, Langer and Quinke) ने सन् 1899 ई. में टेट्राकार्बोनिलनिकैल, $[Ni(CO)_4]$ को संश्लेषित किया।

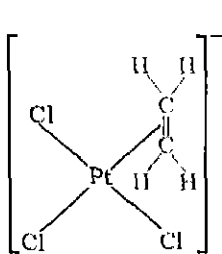
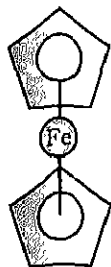
अत्यधिक स्थाई बिश-(साइक्लोपेंटाडाईनिल आयरन), **फेरोसीन** (Ferrocene) (चित्र 10.14) का संश्लेषण सन् 1951 ई. में हुआ। यह संश्लेषण आधुनिक कार्बधात्विक रसायन की प्रगति में एक युगांतकारी घटना थी। **फेरोसीन के स्थायित्व संरचना तथा आबंधन की व्याख्या के लिए धातु परमाणु के साथ कार्बोसाइक्लिक वलयों के पाई (π) आबंधन की एक नए प्रकार की अवधारणा का उपयोग किया गया।** इसके परिणामस्वरूप, बेंजीन तथा अन्य कार्बोसाइक्लिक संलग्नकों के साथ अनेकों कार्बधात्विक यौगिकों को बनाया गया। सामूहिक रूप से इन यौगिकों को **मेटालोसीन** (Metallocene) कहा गया। **अंर्स्ट फिशर** तथा **जाफरी विलकिंसन** (Ernst Fischer and Geoffery Wilkinson) को रसायन विज्ञान के इस क्षेत्र में उनके बहुफलदायी योगदान के लिए सन् 1973 ई. में **नोबेल पुरस्कार** प्रदान किया गया।

फेरोसीन के इस **सैंडविच संरचना** (चित्र 10.14) की पुष्टि अवरक्त स्पेक्ट्रमी (I.R. Sectrum) तथा X-किरण विवर्तन (X-ray diffraction) द्वारा की गई। **वाल्टर कैमिंस्की** (Walter Kaminsky) तथा **हेंस ब्रिंजिंजर** (Hans Brintzinger) ने यह प्रदर्शित किया कि मेटालोसीन, **समांगी उत्प्रेरण प्रक्रमों**; जैसे कि – कार्बोनिलन (Carbonylation), हाइड्रोजनीकरण (Hydrogenation) एवं बहुलकीकरण (Polymerisation) के लिए अतिविशिष्ट प्रकार के उत्प्रेरक हैं।

सन् 1970 के दशक के अंत में *f*-ब्लॉक तत्व के प्रथम कार्बधात्विक $[ThH(OR)(C_5Me_5)_2]$ को बनाया गया।

सर जाफरी विलकिंसन
(1921-1996)

सर जाफरी विलकिंसन एक ब्रिटिश रसायनज्ञ थे जिन्होंने अपनी प्रारंभिक शिक्षा लंदन विश्वविद्यालय के इम्पीरियल नामक विज्ञान और प्रौद्योगिकी महाविद्यालय से प्राप्त की। आपने आण्विक ऊर्जा परियोजना, कनाडा में कार्य किया तथा 1956 में इम्पीरियल महाविद्यालय लंदन में लौटने से पूर्व कैलिफोर्निया विश्वविद्यालय बर्कले में (1946–50) तक, मस्साचूसेट्स प्रौद्योगिकी संस्थान में (1950–51) तक तथा हार्वर्ड विश्वविद्यालय में (1951–55) तक अध्यापन का कार्य किया। आपने फेरोसीन की संरचना का आविष्कार किया तथा कई मेटालोसीन तथा एक महत्त्वपूर्ण उत्प्रेरक – विलकिंसन उत्प्रेरक का संश्लेषण किया। कार्बधात्विक यौगिकों हेतु आपके इस योगदान के लिए आपको 1973 का नोबेल पुरस्कार संयुक्त रूप से अंर्स्ट ओटो फिशर के साथ प्राप्त हुआ।

पेंटामिथाइलसाइक्लोपेंटाडाईनील संलग्नी *f*-ब्लॉक के तत्वों के साथ स्थायी यौगिक बनाता है।

चित्र 10.13 $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ की संरचना

चित्र 10.14 फेरोसीन की संरचना

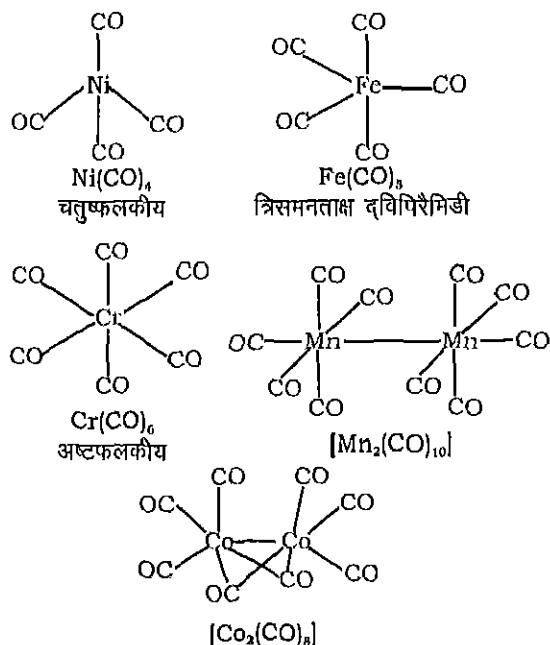
10.7.3 धातु कार्बोनिल (Metal Carbonyls)

धातुकार्बोनिल व्यापक रूप से विवेचित तथा प्रमुख श्रेणी के कार्बधात्विक यौगिक हैं। अधिकांश संक्रमण धातुएँ (*d*- ब्लॉक धातुएँ) **होमोलेप्टिक कार्बोनिल** (केवल कार्बोनिल संलग्नक वाले यौगिक) बनाती हैं। *d*- ब्लॉक के केंद्रीय भाग की धातुएँ स्थायी, आवेशहीन द्विआधारीय (Binary) कार्बोनिल बनाती हैं; जैसे– $[V(CO)_6]$, $[Cr(CO)_6]$, $[Mo(CO)_6]$, $[W(CO)_6]$, $[Mn_2(CO)_{10}]$, $[Fe(CO)_5]$, $[Fe_2(CO)_9]$, $[Co_2(CO)_8]$, $[Co_4(CO)_{12}]$, तथा $[Ni(CO)_4]$, इत्यादि। *d*-ब्लॉक के केंद्रीय भाग के बाहर की धातुएँ सामान्यतया अस्थायी कार्बोनिल बनाती हैं।

10.7.4 धातु कार्बोनिलः संरचना एवं आबंध (Metal Carbonyls – Structure and Bonding)

होमोलेप्टिक द्विआधारीय कार्बोनिल की साधारण तथा सुपरिभाषित संरचना होती है। टेट्राकार्बोनिल निकैल (o) चतुष्फलकीय; पेंटाकार्बोनिल आयरन (o) त्रिसमनताक्ष द्विपिरामिडलीय होते हैं। हेक्साकार्बोनिलक्रोमियम (o), अष्टफलकीय होता है। डेकाकार्बोनिल डाईमैंगनीज (o) में दो समवर्ग पिरैमिडी Mn (CO_5) इकाइयाँ होती हैं, जो कि Mn-Mn आबंध से जुड़ी होती हैं। ऑक्टाकार्बोनिल डाईकोबाल्ट (o) के एक समावयवी में Co-Co आबंध होता है तथा दोनों CO परमाणु सेतु से CO से जुड़े होते हैं (चित्र 10.15)।

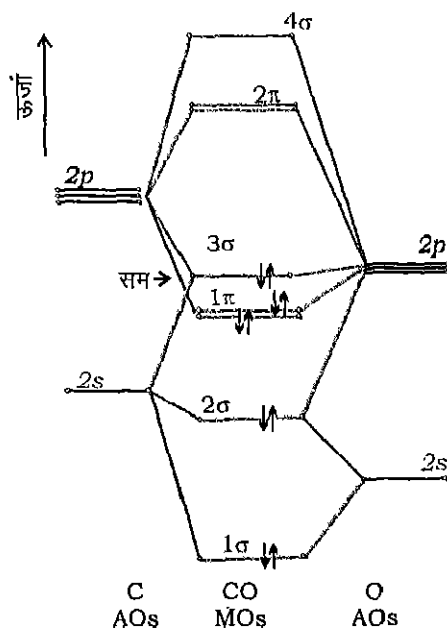
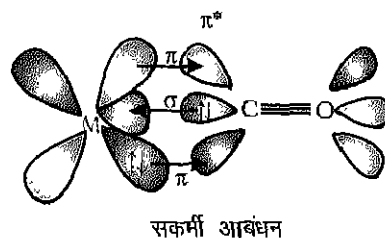
कक्ष ताप एवं दाब पर अधिकांश धातु कार्बोनिल ठोस होते हैं। आयरन तथा निकैल कार्बोनिल इसके अपवादस्वरूप द्रव्य हैं। एक नाभिकीय कार्बोनिल वाष्पशील तथा विषैली होती हैं। एनोनाकार्बोनिलडाईआयरन (o), $[Fe_2(CO)_9]$, के अतिरिक्त धातु कार्बोनिल, हाइड्रोकार्बन विलायकों में घुलनशील होती हैं। एक नाभिकीय कार्बोनिल या तो रंगहीन या हल्के रंग की होती है। उदाहरणार्थ, $Fe(CO)_5$ हल्का पुवालवर्णी द्रव्य है। बहुनाभिकीय कार्बोनिल गहरे रंग के होते हैं। उदाहरण के लिए डोडेकाकार्बोनिलट्राइआयरन (o), $[Fe_3(CO)_{12}]$, घास के रंग का (गहरे हरे रंग का) ठोस होता है। धातु कार्बोनिल की सक्रियता, (क) कार्बोनिल के केंद्रीय धातु परमाणु एवं (ख) CO संलग्नक के कारण होती है। कार्बोनिलों का उपयोग औद्योगिक उत्प्रेरकों तथा कार्बनिक संश्लेषण में पूर्ववर्ती (Precursors) के रूप में किया जाता है।

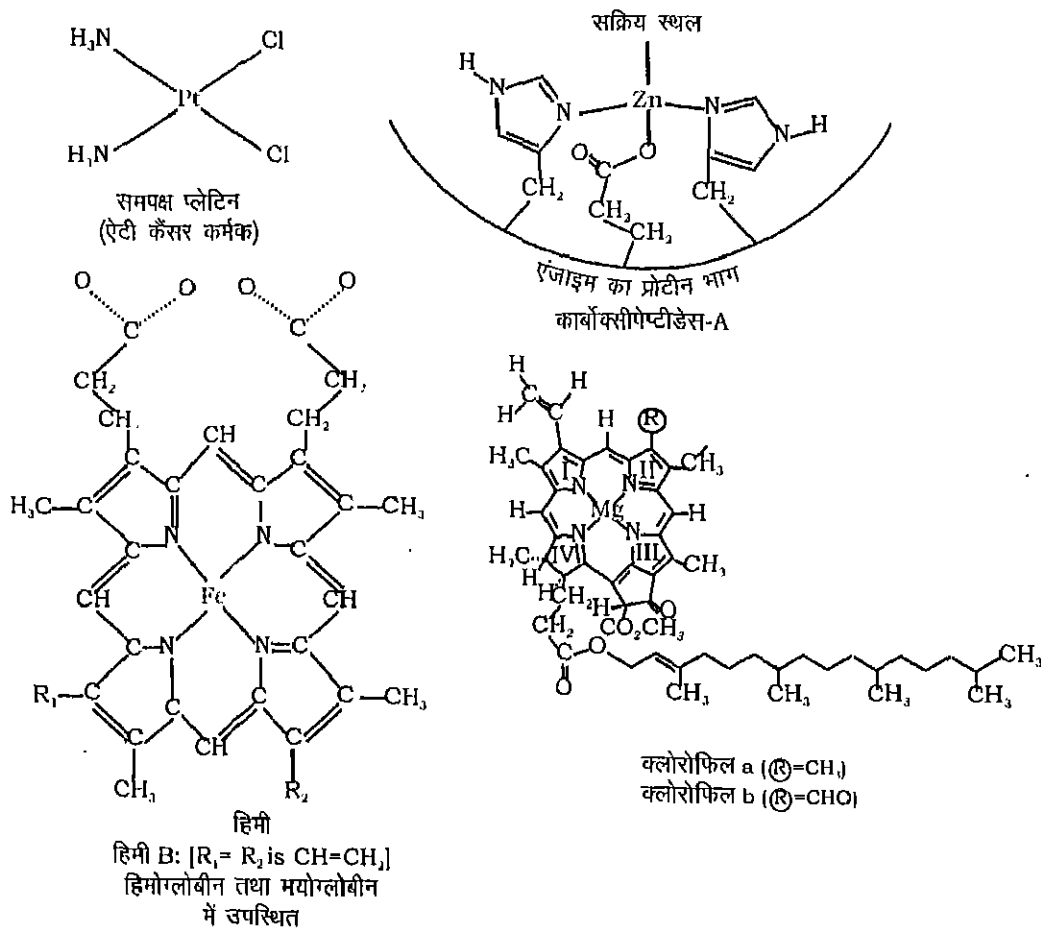
$Ni(CO)_4$ चतुष्फलकीय; $Fe(CO)_5$ त्रिसमनताक्ष द्विपिरैमिडी; $Cr(CO)_6$ अष्टफलकीय; $[Mn_2(CO)_{10}]$; $[Co_2(CO)_8]$

चित्र 10.15 कुछ निरूपक होमोलेप्टिक धातु कार्बोनिल की संरचनाएँ

साधारणतया, कार्बधात्विक यौगिकों तथा विशेषतः धातु कार्बोनिलों में आबंधन की प्रकृति की व्याख्या अणुक कक्षक सिद्धांत (Molecular Orbital Theory) द्वारा की जाती है। **एक संलग्नक के रूप में कार्बनमोनोऑक्साइड, CO अपने को कार्बन परमाणु द्वारा कार्बोनिलों के केंद्रीय धातु परमाणु के साथ आबंधित करती है। केंद्रीय धातु परमाणु के साथ यह दुर्बल सिग्मा आबंध (Sigma Bond) बनाती है। इसके साथ CO अणु एक दुर्बल ग्राही भी है। दुर्बल ग्राही के रूप में यह केंद्रीय धातु परमाणु के साथ यह एक विशेष प्रकार पाई आबंध (π bond) बनाती है। पाई आबंध निर्माण को पश्च-आबंधन (back-Bonding) कहते हैं। पश्च-आबंधन का यह गुण धातु संलग्नी अन्योन्य क्रिया को स्थायित्व प्रदान करता है।** (इस प्रकार के आबंधन की विस्तृत व्याख्या के लिए बॉक्स का अवलोकन कीजिए)।

10.8 उपसहसंयोजक तथा कार्बधात्विक यौगिकों का महत्त्व तथा अनुप्रयोग (Importance and Applications of Coordination and Organometallic Compounds)

- उपसहसंयोजक तथा कार्बधात्विक रसायन के क्षेत्र में अध्ययनों के फलस्वरूप नए आबंधन अवधारणाओं का विकास हुआ। इनके फलस्वरूप अध्ययन के इस ओर विशेष रूप से कार्बधात्विकों के क्षेत्र में नवीन और बहुउपयोगी कार्य हुए।
- जैव प्रणालियों में उपसहसंयोजक यौगिकों का बहुत ही महत्त्व है। कुछ लोकप्रिय उदाहरण हैं : क्लोरोफिल (पौधों की पत्तियों में पाया जाने वाला हरा वर्णक, जो कि प्रकाश संश्लेषण का केंद्र है), हिमोग्लोबीन (खून का लाल वर्णक, जो कि रक्त में ऑक्सीजन वाहक का कार्य करता है) के साथ मायोग्लोबीन (जो कि ऑक्सीजन को संचयित करता है तथा श्वसन क्रिया में नियंत्रक का कार्य करता है), विटामिन B_{12} साइनोकोबाल्टएमीन (प्रतिप्रणाशी अवरक्तता anti-pernicious anaemia factor) कारक इनमें से प्रत्येक क्रमशः आयरन, मैगनीशियम तथा कोबाल्ट में साथ दीर्घचक्रीय (macrocyclic) पॉर्फिरीन (porphyrin) तथा कोरिन (corrin) संलग्नकों के साथ उपसहसंयोजक यौगिक हैं। धातु आयनों के साथ संलग्नकों के जैव-महत्त्व वाले कुछ और यौगिक हैं : एंजाइम, कार्बाक्सी-पेप्टीडेस A तथा कार्बोनिक एनहाइड्रेस (जैव निकायों में उत्प्रेरक)।

धातु कार्बोनिलों में आबंधन-प्रकृति के विषय में अच्छी समझ प्राप्त करने के लिए हमें सर्वप्रथम कार्बन मोनोऑक्साइड के अणुक कक्षक ऊर्जा स्तर चित्र (Molecular Orbital Energy Level Diagram) (चित्र संख्या 10.16) पर विचार करना चाहिए। वास्तव में CO में उच्चतम पूरित 3σ अणुक-कक्षक (Molecular Orbital) कार्बन परमाणु से दूर प्रक्षिप्त एक पिंडक (Lobe) होता है। जब यह एक संलग्नक का कार्य करता है तो यह अणुक कक्षक एक दुर्बल इलेक्ट्रॉन-युग्म दाता का कार्य करता है और धातु परमाणु के साथ एक सिग्मा आबंध बनाता है (चित्र 10.17)। CO अणु के निम्नतम् रिक्त अणुक कक्षक π^* कक्षक हैं। धातु-कार्बोनिलो में विद्यमान आबंधन में इन कक्षकों का महत्त्वपूर्ण योगदान होता है क्योंकि ये कक्षक धातुओं के π सममिति वाले d कक्षकों को कुछ अंश तक अतिव्यापित (Overlap) कर सकते हैं। परिणामी अन्योन्य क्रिया के फलस्वरूप धातुओं के परिपूरित कक्षकों से इलेक्ट्रॉन युग्मों को CO के रिक्त कक्षकों में अस्थानीकृत कर देते हैं। **वास्तव में यह प्रक्रिया धातु से CO के साथ पश्च-आबंधन (Back Bonding) कहलाती है। धातु से संलग्नक के आबंधन के फलस्वरूप एक संकर्मी प्रभाव (Synergic Effect) पैदा होता है। यह प्रभाव CO और धातु परमाणु के बीच आबंधन को मजबूती प्रदान** करता है (चित्र 10.17)।

चित्र 10.16 CO के लिए MO ऊर्जा स्तर चित्र। धात्विक कार्बोनिल्स हेतु भरे हुए 3σ और रिक्त 2π ऑर्बिटल आबंधन हेतु महत्त्वपूर्ण हैं।

चित्र 10.17 कार्बोनिल संकुल में सकर्मी आबंधन हेतु अन्योन्यक्रियाओं का उदाहरण

- गुणात्मक (Qualitative) तथा मात्रात्मक (Quantitative) विश्लेषणों (Analyses) में उपसहसंयोजक यौगिकों के उपयोग के अनेकों उदाहरण हैं। अनेकों परिचित रंगीन अभिक्रियाएँ धातु आयनों के साथ संलग्नकों (विशेष रूप से किलेटिंग संलग्नकों) के उपसहसंयोजक समूहों के बनने के कारण संपन्न होती है। इन अभिक्रियाओं का उपयोग चिरसम्मत (Classical) एवं उपकरणीय (Instrumental) वैश्लेषिक विधियों द्वारा धातु आयनों की पहचान तथा उनके मात्रात्मक आकलन में किया जाता है। नियंत्रित प्रायोगिक दशाओं के अंतर्गत संपन्न अधिकतर अभिक्रियाएँ बहुत ही विशिष्ट तथा संवेदनशील हैं। कभी-कभी इन आयनों की पहचान तथा आकलन, दस लाख में एक हिस्से [Part per million (ppm)] या कभी-कभी दस खरब में एक हिस्से [Part per billion (ppb)] के बराबर होता है। इस प्रकार के सुपरिचित उदाहरण हैं : एथाइलीन डाईऐमीन टेट्राएसिटिक अम्ल (Ethylanediamine tetraaceticacid, E.D.T.A.) डाईमेथिल ग्लाईऑक्जीम (Dimethyl glyoxime), अल्फानाइट्रोसोबीटानेफ्थॉल (α-nitroso-β-naphthol) तथा क्यूप्रॉन (Cupron) आदि।
- कुछ महत्त्वपूर्ण उपयोगी धातुओं के निष्कर्षण में भी संकरों के बनने का उपयोग किया जाता है; जैसे– रजत (सिल्वर) तथा स्वर्ण (गोल्ड) के निष्कर्षण में संकरों के बनने का उपयोग किया जाता है। उदाहरण के लिए जलीय विलयन में स्वर्ण, साइनाड तथा जल के साथ अभिक्रिया करके उपसहसंयोजन समूह $[Au(CN)_4]^-$ का विलयन बनाता है। इस विलयन में जिंक डालकर स्वर्ण को अवक्षेपित कर लिया जाता है।
- धातुओं का शोधन भी उपसहसंयोजन समूहों के बनने तथा उनके टूटने के कारण होता है। उदाहरणस्वरूप

खंड 10.8 में वर्णित कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिकों की संरचना

अशुद्ध निकैल CO के साथ अभिक्रिया करके $[Ni(CO)_4]$ बनाता है, जिसके टूटने से शुद्ध निकैल प्राप्त होता है।

- कीलेट उपचार में बढ़ती अभिरुचि का उपयोग औषधीय रसायन में है। जैसे कि - पौधे/जानवर निकायों में विषैली अनुपात में विद्यमान धातुओं के द्वारा उत्पन्न समस्याओं का उपचार इसका एक उदाहरण है। इस प्रकार कॉपर तथा आयरन की अधिकता को इनके द्वारा संलग्नकों D-पेनिसिलऐमीन (D-penicillamine) तथा डेसफेरीआक्ज़ाइन बी (Desferrioxmine B) के साथ उपसहसंयोजक यौगिकों को बनाकर दूर किया जाता है। सीसे द्वारा उत्पन्न विष का उपचार E.D.T.A. के उपयोग से किया जाता है। प्लेटिनम के कुछ उपसहसंयोजक यौगिक ट्यूमर वृद्धि को रोकते हैं। इसके कुछ उदाहरण हैं : समपक्ष–प्लेटिन (cis-platin) एवं संबंधित यौगिक।
- आजकल औद्योगिक उपक्रमों में कार्बधात्विक यौगिकों *का उत्प्रेरक के रूप में उपयोग करके विश्वस्तर पर खरबों* डालर पैदा किए जा रहे हैं। ये उत्प्रेरक या तो समांगी प्रकार के (Homogenous Types) (अभिक्रिया माध्यम में विलेय) या विषमांगी प्रकार के (Heterogeneous Types) होते हैं। वातावरण दाब तथा परिवेश ताप पर जिगलर-नाटा (Zieglar-Natta) उत्प्रेरक (टाइटेनियम टेट्राक्लोराइड के साथ ट्राईएथिलऐलूमिनियम) की उपस्थिति में एल्कीन का उत्प्रेरकीय बहुलकीकरण कार्बधात्विक रसायन का एक बहुत बड़ा शोध है। हाइड्रोजनीकरण (Hydrogenation) के लिए प्रयुक्त प्रथम प्रभावी समांगी उत्प्रेरक क्लोरोट्रिस–(ट्राईफेनिल फास्फीन) रोडियम (I), $[Rh\,Cl(pph_3)_3]$ को विलकिंसन (Wilkinson) ने बनाया। ऐसा सोचा जाता है कि औषधियों, कृषि रसायनों, सुरुचिक पदार्थों, सुगंधित वस्तुओं, अर्धचालकों (Semiconductors) एवं मृत्तिका के पूर्ववर्ती पदार्थों के बनने में कार्बधात्विकों का हमेशा सुविस्तारित महत्त्वपूर्ण योगदान रहेगा।
- आजकल जीव-रसायनी उपयोग के लिए मेटालोसीन समूहों के साथ कार्बधात्विकों को बनाकर नए प्रकार की *औषधियों तथा प्रभावशाली कारकों* (Potent agents) का उत्पादन किया जा रहा है।

सारांश

उपसहसंयोजन रसायन जिसका संबंध कार्बधात्विकों तथा जीव-अकार्बनिकों से भी है, आधुनिक अकार्बनिक रसायन विज्ञान का सदैव विस्तारित होने वाला कठिन क्षेत्र हैं। पिछले पचास वर्षों में इस क्षेत्र में हुए विकास के फलस्वरूप (i) आबंधन के मॉडल और आण्विक संरचनाओं के विषय में नई-नई आवधारणाएँ विकसित हुई ; (ii) रासायनिक उद्योग के क्षेत्रों में विलक्षण शोध कार्य हुए ; तथा (iii) जीव-निकायों में कार्य करने वाले क्रांतिक घटकों में महत्त्वपूर्ण अंतः दृष्टि प्राप्त हुई।

उपसहसंयोजक यौगिकों के बनने तथा उनकी अभिक्रियाएँ, संरचनाएँ एवं आबंधन स्वरूप को स्पष्ट करने के लिए सर्वप्रथम ए. वर्नर ने सुव्यवस्थित प्रयास किया। उनके सिद्धांत के अनुसार, उपसहसंयोजक यौगिकों में विद्यमान धातु परमाणु/आयन दो प्रकार की संयोजकताएँ (प्राथमिक संयोजकता तथा द्वितीयक संयोजकता) का उपयोग करते हैं। रसायन विज्ञान की आधुनिक भाषा में इन संयोजकताओं को क्रमशः आयनीकृत (आयनिक) तथा अनायनीकृत (सहसंयोजकता) होने वाले आबध कहा गया। समावयवता गुणों का उपयोग करते हुए वर्नर ने अनेकों उपसहसंयोजन समूहों के ज्यामितीय आकृतियों के विषय में प्रागुक्ति की।

सन् 1931 ई. में लाइनस पाउलिंग (Linus Pauling) ने उपसहसंयोजक यौगिकों के लिए **संयोजकता आबंध सिद्धांत (VBT)** के उपयोग को विस्तारित किया। इस सिद्धांत की सहायता से उपसहसंयोजक यौगिकों के निर्माण, उनके चुंबकीय गुणों तथा ज्यामितीय आकृतियों को यथोचित सफलतापूर्वक स्पष्ट किया गया। फिर भी यह सिद्धांत, उपसहसंयोजक यौगिकों के चुंबकीय गुणों की मात्रात्मक व्याख्या करने तथा उनके प्रकाशिक गुणों को स्पष्ट करने में असफल रहा।

उपसहसंयोजक यौगिकों के विषय में **क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (CFT) को विस्तारित किया गया।** इस सिद्धांत के अनुसार उपसहसंयोजक यौगिकों में विद्यमान केंद्रीय धातु परमाणु/आयन के d-कक्षकों की ऊर्जाओं

की समानता पर विभिन्न क्रिस्टल क्षेत्र प्रभाव (संलग्नकों को बिंदु आवेश मानते हुए उनके द्वारा प्रदत्त प्रभाव) पर आधारित है। प्रबल तथा दुर्बल क्षेत्र में *d*-कक्षकों के विपाटन (splitting) से विभिन्न इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त होते हैं। इस सिद्धांत की सहायता से उपसहसंयोजक समूह में विद्यमान धातु परमाणु/आयन के *d*-कक्षकों की ऊर्जाओं में विलगाव, चुंबकीय आघूर्ण, स्पेक्ट्रोमिती तथा स्थायित्व के प्राचलों (Parameters) के परिमाणात्मक आकलन में सहायता मिली। इसके बावजूद यह परिकल्पना कि संलग्नी बिंदु आवेश है, अनेकों सैद्धांतिक कठिनाइयों को पैदा करता है।

परिभाषानुसार किसी **कार्बधात्विक यौगिक** में कम से कम एक धातुकार्बन आबंध का होना अति आवश्यक होता है। विस्तृत रूप से कार्बधात्विक यौगिकों को निम्न समूहों में वर्गीकृत किया गया है। ये समूह हैं : (क) मुख्य वर्गतत्त्वों के कार्बधात्विक तथा (ख) *d*-तथा *f*-समूह तत्त्वों के कार्बधात्विक। *s*-ब्लॉक के तत्वों जैसे कि Li, Be, Mg के कार्बधात्विकों में ध्रुवीय M-C आबंध होते हैं जबकि इसी ब्लॉक के भारी तत्वों के कार्बधात्विकों में M-C आबंध अधिक आयनिक होते हैं। *p*-ब्लॉक तत्वों के कार्बधात्विक सहसंयोजक यौगिक होते हैं।

d-ब्लॉक के तत्वों का प्रथम कार्बधात्विक $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ को जीस (Ziese) ने बनाया। इसके बाद $[Ni(CO)_4]$ तथा अनेकों प्रकार के धातु-कार्बोनिल समूहों का निर्माण किया गया। **धातु कार्बोनिलों का उपयोग औद्योगिक उत्प्रेरक तथा कार्बनिक संश्लेषणों में पूर्ववर्ती के रूप में किया जाता है।** धातु कार्बोनिलों में धातु परमाणु/आयन के साथ कार्बनमोनोऑक्साइड के आबंध की प्रकृति, σ आबंध (संलग्नी से धातु परमाणु के साथ) तथा π आबंध (धातु परमाणु से संलग्नी के साथ) का एक संयोग (combination) है। इस प्रकार का विशिष्ट सहकृत्यात्मक (synergic) आवंधन धातुकार्बोनिल यौगिकों को स्थायित्व प्रदान करता है। सन् 1951 ई. में **फेरोसीन** के संश्लेषण ने कार्बधात्विक रसायन के क्षेत्र में एक नई दिशा प्रदान की जो धातु परमाणुओं के साथ कार्बनचक्रीय यौगिकों के π(pi) आबंधन की अवधारणा पर आधारित है। सामूहिक रूप से इन यौगिकों को **मेटालोसीन** कहा जाता है।

अभ्यास

10.1 निम्नलिखित पदों की परिभाषा दीजिए:
उपसहसंयोजन समूह, केंद्रीय धातु, संलग्नी, दाता परमाणु उपसहसंयोजक संख्या तथा ऑक्सीकरण संख्या।

10.2 संलग्नियों की दंतिता से क्या अभिप्राय है ? एक एकदंतीय तथा एक द्विदंतीय संलग्नी के उदाहरण दीजिए।

10.3 उपसहसंयोजक यौगिकों में आबंधन की व्याख्या के लिए वर्नर ने कौन-सी परिकल्पना की। वर्नर सिद्धांत की मुख्य कमियाँ क्या हैं ?

10.4 निम्न का क्या तात्पर्य है : (क) किलेटिंग संलग्नी; (ख) उभयदंतीय संलग्नी ? विशिष्ट उदाहरण देते हुए समझाइए।

10.5 उपसहसंयोजन समूह (संकर आयन), $[CrCl_2(OX)_2]^{3-}$ के लिए निम्न कथनों को पूर्ण कीजिए :
(क) OX संक्षिप्त रूप है .... का।
(ख) क्रोमियम की ऑक्सीकरण संख्या .... है।
(ग) क्रोमियम की उपसहसंयोजन संख्या .... है।
(घ) .... एक द्विदंतीय संलग्नी है।

10.6 निम्नलिखित उपसहसंयोजन समूहों में धातुओं की ऑक्सीकरण संख्या लिखिए:
(क) $[Co(CN)(H_2O)(en)_2]^{2+}$ (ख) $[PtCl_4]^{2-}$ (ग) $[CrCl_3(NH_3)_3]$ (घ) $[CoBr_2(en)_2]^+$
(च) $K_3[Fe(CN)_6]$.

10.7 आई.यू.पी.ए.सी. (I.U.P.A.C) नियमों का उपयोग करते हुए निम्नलिखित के सूत्र लिखिए :
(क) टेट्राहाइड्रोक्सोजिंकेट (II) (ख) हेक्साऐमीन कोबाल्ट (III) सल्फेट
(ग) पोटैशियमटेट्राक्लोरोपैलेडेट (II) (घ) पोटैशियम ट्राई(ऑक्जेलेटो)क्रोमेट (III)

(च) डाईऐमीनडाईक्लोरोप्लैटिनम (II) (छ) हेक्साऐमीनप्लैटिनम (IV)
(ज) पोटैशियम टेट्रासायनोनिकैलेट (II) (झ) टेट्राब्रोमोक्यूप्रेट (II)
(ट) पेंटाऐमीननाइट्राइटो-O-कोबाल्ट(III) (ठ) पेंटाऐमीननाइट्राइटो-N-कोबाल्ट(III)

10.8 आई.यू.पी.ए.सी (IUPAC) नियमों का उपयोग करते हुए निम्नलिखित के सुव्यवस्थित नाम लिखिए :
(क) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (ख) $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]Cl$ (ग) $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$
(घ) $[PtCl(NH_2CH_3)(NH_3)_2]Cl$ (च) $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (छ) $[Co(en)_3]^{3+}$
(ज) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (झ) $[NiCl_4]^{2-}$ (ट) $[Ni(CO)_4]$

10.9 उदाहरण सहित ज्यामितीय तथा प्रकाशित समावयवता की व्याख्या कीजिए।

10.10 स्पष्ट कीजिए कि निम्नलिखित संकर संरचनाओं में से कौन ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करते हैं?
(क) रेखीय; (ख) वर्गसमतलीय; (ग) चतुष्फलकीय; (घ) अष्टफलकीय।

10.11 निम्नलिखित उपसहसंयोजन समूहों में कितने ज्यामितीय समावयवी संभव हैं ?
(क) $[Cr(OX)_3]^{3-}$; (ख) $[CoCl_3.(NH_3)_3]$

10.12 निम्नलिखित के प्रकाशिक समावयवियों की संरचनाएँ आरेखित कीजिए :
(क) $[Cr(OX)_3]^{3-}$; (ख) $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$; (ग) $[CrCl_2(en)(NH_3)_2]^+$

10.13 निम्नलिखित के (ज्यामितीय तथा प्रकाशिक) सभी समावयवियों को आरेखित कीजिए।
(क) $[CoCl_2(en)_2]^+$ (ख) $[CoCl(en)_2(NH_3)]^{2+}$ (ग) $[CoCl_2(en)(NH_3)_2]^+$

10.14 निम्नलिखित की संरचनाएँ आरेखित कीजिए :
(क) समपक्ष (Cis)-डाईक्लोरोटेट्रासाइनोक्रोमेट(III)
(ख) मर (Mar)-ट्राईएमीनट्राईक्लोरो कोबाल्ट(III)
(ग) फैस (Fac)-ट्राईअक्वाट्राईनाइट्रो-N-कोबाल्ट(III)

10.15 निम्नलिखित में से प्रत्येक को एक उदाहरण सहित समझाइए :
(क) आयनन समावयवता;
(ख) आबंध समावयवता;
(ग) उपसहसंयोजन समावयवता।

10.16 संकरित कक्षकों के निम्नलिखित समूहों को ज्यामिती आकार में आरेखित कीजिए :
(क) dsp^2 (ख) dsp^3 (ग) d^2sp^3 (घ) sp^3

10.17 संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर स्पष्ट कीजिए कि वर्गसमतलीय संरचना के साथ $[Ni(CN)_4]^{2-}$ आयन प्रति चुंबकीय तथा चतुष्फलकीय संरचना के साथ $[NiCl_4]^{2-}$ आयन अनुचुंबकीय होता है।

10.18 निम्नलिखित उपसहसंयोजक यौगिकों के सही सूत्र लिखिए :
(क) $CrCl_3.6H_2O$ (बैंगनी रंग, 3 क्लोराइड आयन/इकाई सूत्र सहित)
(ख) $CrCl_3.6H_2O$ (हल्का हरा रंग, 2 क्लोराइड आयन/इकाई सूत्र सहित)
(ग) $CrCl_3.6H_2O$ (गहरा हरा रंग, 1 क्लोराइड आयन/इकाई सूत्र सहित)
(इनमें से कुछ यौगिक हाइड्रेट के रूप में हो सकते हैं)

10.19 जलीय कॉपर सल्फेट विलयन (नीला रंग): (क) जलीय पोटैशियम फ्लोराइड के साथ एक हरा अवक्षेप (ख) जलीय पोटैशियम क्लोराइड के साथ गहरे हरे रंग का विलयन देता है। इन प्रायोगिक परिणामों को स्पष्ट कीजिए।

10.20 जब जलीय कॉपर सल्फेट विलयन में जलीय KCN का आधिक्य मिलाया जाता है तो कौन-सा उपसहसंयोजन समूह बनता है ? जब इस विलयन में H_2S गैस प्रवाहित की जाती है तो कॉपर सल्फाइड का अवक्षेप प्राप्त नहीं होता है। ऐसा क्यों है ?

10.21 संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर निम्नलिखित उपसहसंयोजन समूहों में आबंधन प्रकृति की विवेचना प्रस्तुत कीजिए : (क) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (ख) $[FeF_6]^{3-}$ (ग) $[Co(OX)_3]^{3-}$ (घ) $[CoF_6]^{3-}$

10.22 निम्नलिखित का संयोजकता आबंध विवरण प्रस्तुत कीजिए: (क) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (ख) $[NiCl_4]^{2-}$।

10.23 'आबंध प्रकार के चुंबकीय मानदंड' सामान्यीकरण से आप क्या समझते हैं ? समुचित उदाहरणों के साथ अपने उत्तर की पुष्टि कीजिए।

10.24 किसी अष्टफलकीय क्षेत्र में तलस्थ अवस्था के *d*- कक्षकों के विपाटन को प्रदर्शित करने के लिए चित्र आरेखित कीजिए।

10.25 किसी यौगिक के कार्बधात्विक होने के लिए आवश्यक आवश्यकाओं का उल्लेख कीजिए। निम्नलिखित में से कौन कार्बधात्विक यौगिक हैं ?

(क) $B(CH_3)_3$ (ख) $B(OCH_3)_3$ (ग) $SiCl_3(CH_3)$ (घ) $N(CH_3)_3$

10.26 निम्नलिखित के सूत्र लिखिए:

(क) मेथिललीथियम, (ख) टेट्रामेथिलसीलेन

(ग) ट्राईमेथिलबिस्मथ (घ) ट्राईमेथिलआर्सेन

(च) हेक्सामेथिलडाईऐलूमिनियम (छ) ट्राईमेथिलबोरॉन।

10.27 प्रश्न संख्या 10.26 में दिए गए कार्बधात्विक यौगिकों की संरचनाओं को आरेखित कीजिए।

10.28 निम्नलिखित के नाम लिखिए तथा उनकी संरचनाएँ आरखित कीजिए।

(क) $Ni(CO)_4$ (ख) $Fe(CO)_5$ (ग) $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ (घ) $[Cr(CO)_6]$

10.29 प्रश्न संख्या 10.28 में दिए गए यौगिकों में विद्यमान धातु परमाणु की ऑक्सीकरण संख्याएँ निर्धारित कीजिए।

10.30 $[Ni(CO)_4]$ में आबंधन प्रकृति की विवेचना कीजिए।

10.31 निम्नलिखित में उपसहसंयोजक यौगिकों की भूमिका का संक्षिप्त विवरण प्रस्तुत कीजिए।

(क) जैविक-निकाय (ख) वैश्लेषिक-रसायन (ग) औषधीय रसायन (घ) निष्कर्षण/धातुओं का धातुकर्म।

नाभिकीय रसायन
(NUCLEAR CHEMISTRY)

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप :

- विभिन्न विकिरणों (Radiations) की प्रकृति तथा रेडियोऐक्टिवता (Radioactivity) के बारे में जान सकेंगे।
- रेडियोऐक्टिव क्षय-श्रेणियों (Radioactive decay series) के बारे में जान सकेंगे।
- नाभिकीय बंधन ऊर्जा (Nuclear binding energy) तथा रेडियोऐक्टिव क्षय दर (Radioactive decay rate) की परिभाषा दे सकेंगे।
- कृत्रिम नाभिकीय अभिक्रियाएँ (Artificial nuclear reactions) तथा संशलिष्ट तत्वों (Synthetic elements) के बारे में ज्ञान प्राप्त कर सकेंगे।
- नाभिकीय विखंडन (Nuclear fission), नाभिकीय तथा परमाणु भट्टिओं (Breeder reactors) के बारे में जान सकेंगे।
- नाभिकीय संगलन अभिक्रियाओं (Nuclear fusion reactions) के बारे में जान सकेंगे।
- रडियोकार्बन कालनिर्धारण (Radiocarbon dating) सहित रेडियो समस्थानिकों (Radio biotopes) के उपयोगों के बारे में जान सकेंगे।

"यदि एक हजार सूर्यों का विकिरण आकाश में एक साथ प्रस्फुटित हो जाए तो कदाचित् उस परमशक्तिमान की दीप्ति की तरह हो।"

–भागवत गीता

रासायनिक अभिक्रियाओं का संबंध साधारणतः नाभिक से न होकर नाभिक के बाहर की परमाणु-संरचना से होता है। परंतु नाभिक विज्ञान के अनेक पहलू रसायन विज्ञान की दृष्टि से भी महत्त्वपूर्ण हैं। नाभिकीय रसायन का संबंध नाभिकीय स्थायित्व तथा नाभिकीय परिवर्तनों की प्रक्रियाओं से है। इन परिक्रियाओं के कुछ उदाहरण, रेडियोऐक्टिवता, कृत्रिम तत्वांतरण (transmutation) नाभिकीय विखंडन तथा नाभिकीय संगलन हैं। इन प्रक्रियाओं के अध्ययन से न केवल परमाणु संरचना को समझने में सहायता मिली है अपितु इनके फलस्वरूप अनेक नए तत्वों की खोज़ तथा कई तकनीकी उपयोग भी संभव हुए हैं। इनमें से कुछ प्रक्रियाओं में अंतर्निहित ऊर्जाओं का परिमाण साधारण रासायनिक अभिक्रियाओं की ऊर्जाओं के परिमाण के दस लाख गुना से भी अधिक होता है। प्रस्तुत एकक में हम नाभिकीय रसायन के कुछ प्रमुख पहलुओं का अध्ययन करेंगे।

11.1 नाभिक (The Nucleus)

किसी तत्व के परमाणु के केंद्र में स्थित धनावेशित नाभिक एक अथवा अधिक ऋणावेशित इलेक्ट्रॉनों से घिरा रहता है; कुल मिला कर परमाणु वैद्युतीय उदासीन होता है। परमाणु का कुल द्रव्यमान लगभग पूर्ण रूप से नाभिक में ही केंद्रित होता है जिसकी त्रिज्या लगभग 10^{-15} m होती है अर्थात् जो परमाणु के कुल आकार का 10^{-5} गुना है। नाभिक में धनावेशित *प्रोटॉन* तथा वैद्युतीय उदासीन *न्यूट्रॉन* होते हैं, दोनों प्रकार के कण सम्मिलित रूप में *न्यूक्लिऑन* (Nucleons) कहलाते हैं। किसी परमाणु की *परमाणु-संख्या* (Atomic number) Z उसके नाभिक में उपस्थित प्रोटॉनों की संख्या होती है जो उस परमाणु की

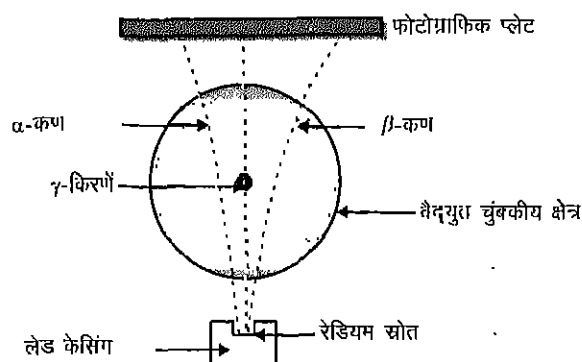
विशिष्टता परिभाषित करती है। किसी परमाणु की *द्रव्यमान संख्या* (Mass number), A आपेक्षिक परमाणु द्रव्यमान की निकटतम पूर्ण-संख्या है जो नाभिक में उपस्थित न्यूक्लिऑनों की संख्या के तुल्य होती है। इसका अर्थ यह हुआ कि उसी नाभिक में उपस्थित न्यूट्रॉनों की संख्या A-Z होती है। कोई विशिष्ट नाभिकीय स्पीशीज जिसकी परमाणु संख्या तथा द्रव्यमान संख्या निश्चित होती हैं, *न्यूक्लाइड* (Nuclide) कहलाती है। एक ही तत्व के भिन्न द्रव्यमान वाले न्यूक्लाइड *समस्थानिक* या *आइसोटोप* (Isotope) कहलाते हैं।

11.2 रेडियोऐक्टिवता की खोज़ तथा विकिरणों की प्रकृति

रेडियोऐक्टिवता की खोज़ संयोगवश फ्रांसीसी वैज्ञानिक हेनरी बेक्वेरेल (Henri Bacquerel) द्वारा हुई जिन्होंने 1896 में यह घोषणा की कि यूरेनियम लवण विकिरणें उत्सर्जित करते हैं जिनकी प्रकृति ऐक्स-किरणों की भाँति होती है (ऐक्स-किरणों की खोज़ इससे पूर्व रॉण्टगेन द्वारा 1895 में की जा चुकी थी)। बाद के वर्षों में पियरे तथा मेरी क्यूरी द्वारा किए गए प्रयोगों से यह ज्ञात हुआ है कि कुछ अन्य तत्वों जैसे, थोरियम, रेडियम तथा पोलोनियम के परमाणुओं का तीव्रतापूर्वक क्षय होकर समान प्रकार के विकिरण उत्सर्जित होते हैं। ये तत्व **रेडियोऐक्टिव** कहलाते हैं तथा इस परिघटना को **रेडियोऐक्टिवता** कहते हैं। रेडियोऐक्टिव तत्वों से तीन प्रकार के विकिरण उत्सर्जित होते हैं – **ऐल्फा-कण** (हीलियम नाभिक), **बीटा-कण** (नाभिकीय स्रोत से उत्सर्जित उच्च गतिज ऊर्जा युक्त इलेक्ट्रॉन) तथा **गामा-विकिरण** (उच्च आवृति के विकिरण)। यह पाया गया कि *किसी तत्व की रेडियोएक्टिवता उसकी भौतिक अवस्था, रासायनिक परिस्थिति अथवा ताप पर निर्भर नहीं करती, जिससे निष्कर्ष निकलता है कि यह नाभिक का गुण है।*

रेदरफोर्ड (Rutherford) ने इन विकिरणों की वेधन क्षमता तथा विद्युतीय तथा चुंबकीय क्षेत्रों में उनके व्यवहार का अध्ययन किया। उनके निष्कर्ष संक्षिप्त रूप में निम्नलिखित हैं:

(क) ऐल्फा (α) कण तीव्र गति के हीलियम नाभिक (He^{2+}) हैं जिनकी ऊर्जा लगभग $(6\text{-}16) \times 10^{-13}$ J है। वे वायु में कुछ सेंटीमीटर तक ही वेधन करते हैं जिसके कारण कुछ अणुओं का आयनीकरण हो जाता है, परंतु कागज की कुछ परतें अथवा धातु की अत्यधिक महीन परत इनको रोक देती हैं।

(ख) बीटा (β^-) कण तीव्र गति के इलेक्ट्रॉन हैं। इनकी ऊर्जा लगभग $(0.03 - 5.0) \times 10^{-13}$ J है। ऐल्फा कणों की अपेक्षा काफी हल्के होने के कारण इनकी गति अपेक्षाकृत काफी तीव्र होती है तथा वायु में इनके वेधन की परास 1-2 m होती है। यद्यपि इनकी आयनीकरक क्षमता α-कणों की क्षमता के तुल्य है परंतु ये काफी लंबी दूरी तक प्रभावी होते हैं।

चित्र 11.1 रेडियोएक्टिव तत्व रेडियम से उत्सर्जित विकिरण तथा उस पर चुंबकीय क्षेत्र का प्रभाव

(ग) गामा (γ) विकिरण अत्यधिक लघु तरंगदैर्ध्य का (अतः अत्यधिक ऊर्जा युक्त) विकिरण है। यह प्रायः α- अथवा β^--उत्सर्जन के साथ होता है। γ-विकिरण की ऊर्जा की परास यद्यपि β^--कणों के समान होती है परंतु इनकी वेधन क्षमता कहीं अधिक है तथा यह लेड की 15-20 सेमी मोटी परत द्वारा ही रूक पाती हैं। पदार्थ में से गुजरने पर गामा-किरण उच्च गति के इलेक्ट्रॉन निष्कासित कर सकती है।

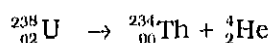
रेडियम से उत्सर्जित विकिरण पर चुंबकीय क्षेत्र का प्रभाव चित्र 11.1 में दर्शाया गया है।

11.2.1 समूह विस्थापन नियम (Group Displacement Law)

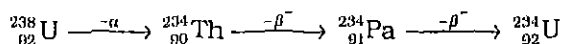
रेडियोऐक्टिव क्षय के फलस्वरूप होने वाले रासायनिक परिणामों का संक्षिप्त विवरण निम्नलिखित है:

एक α-कण (एक हीलियम नाभिक) के उत्सर्जन के कारण परमाणु संख्या दो कम हो जाती है जबकि द्रव्यमान संख्या में चार की कमी होती है। एक β^--कण (नाभिक स्रोत का एक इलेक्ट्रॉन) के उत्सर्जन के फलस्वरूप परमाणु संख्या एक बढ़ जाती है जब कि द्रव्यमान संख्या अपरिवर्तित रहती है। अतः इस प्रकार निर्मित नवीन तत्व आवर्त सारणी में मूल स्थान से या तो बाईं ओर (α-उत्सर्जन होने पर दो स्थान) अथवा दाईं ओर (β^--उत्सर्जन होने पर एक स्थान) विस्थापित हो जाता है।

यह विस्थापन **समूह विस्थापन नियम** कहलाता है। γ-विकिरण के उत्सर्जन के कारण न तो परमाणु संख्या प्रभावित होती है और न ही द्रव्यमान संख्या। इस प्रकार निर्मित नवीन तत्व **दुहिता तत्व** (daughter element) कहलाता है जबकि क्षय होने वाले तत्व को **जनक तत्व** (parent element) कहते हैं। उदाहरणस्वरूप $^{238}_{92}U$ नाभिक से α-कण उत्सर्जित होकर क्षय होने पर थोरियम नाभिक, $^{234}_{90}Th$ निर्मित होता है। यह नाभिकीय अभिक्रिया निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित की जाती है:

$$^{238}_{92}U \rightarrow ^{234}_{90}Th + ^{4}_{2}He$$

यहाँ पर यह ध्यान देने योग्य है कि किसी नाभिकीय अभिक्रिया में परमाणु संख्या तथा द्रव्यमान संख्या दोनों का ही संरक्षण होता है।

एक α-कण के उत्सर्जन के पश्चात् दो क्रमिक β^--उत्सर्जन होने पर ऐसा न्यूक्लाइड निर्मित हो सकता है जो मूल तत्व का समस्थानिक हो, जैसे

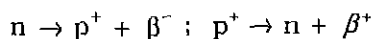
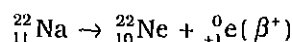
$$^{238}_{92}U \xrightarrow{-\alpha} ^{234}_{90}Th \xrightarrow{-\beta^-} ^{234}_{91}Pa \xrightarrow{-\beta^-} ^{234}_{92}U$$

ऐसे न्यूक्लाइड जिनकी द्रव्यमान संख्या तो समान हो परंतु परमाणु संख्या भिन्न हो, जैसे $^{234}_{90}Th$, $^{234}_{91}Pa$, तथा $^{234}_{92}U$, *समभारिक परमाणु* [आइसोबार (Isobar)] कहलाते हैं।

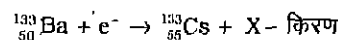
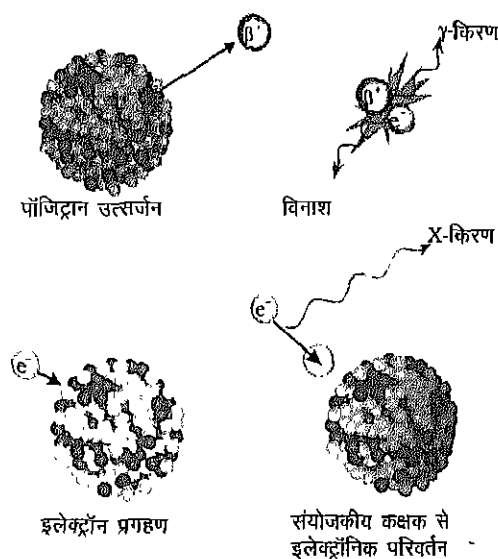
α-, β^-- तथा γ- उत्सर्जन के अतिरिक्त दो अन्य प्रकार की क्षय प्रक्रियाएँ होती हैं जो β^+-*उत्सर्जन* तथा *K-प्रग्रहण* (capture) हैं।

β^+-उत्सर्जन – धनावेशित बीटा कण (β^+) *पॉजिट्रान (positron)* कहलाता है। एक पॉजिट्रॉन (β^+) के उत्सर्जन के परिणामस्वरूप परमाणु संख्या एक इकाई कम हो जाती है। ऐसा समझा जाता है कि β-उत्सर्जन के फलस्वरूप नाभिक में न्यूट्रॉन, प्रोटॉन में अथवा प्रोटॉन, न्यूट्रॉन में परिवर्तित हो जाता है। अतः

$$n \rightarrow p^+ + \beta^- \; ; \; p^+ \rightarrow n + \beta^+$$

β^+ उत्सर्जन का उदाहरण है,

$$^{22}_{11}Na \rightarrow ^{22}_{10}Ne + ^{0}_{+1}e(\beta^+)$$

***K*-प्रग्रहण** – कुछ न्यूक्लाइडों में नाभिक *K*-कोश से एक इलेक्ट्रॉन का प्रग्रहण कर सकता है। इस प्रकार उत्पन्न *रिक्तता का भरण उच्चतर स्तर से इलेक्ट्रॉनों को ग्रहण करने* से होता है जिसके फलस्वरूप विशिष्ट ऐक्स-किरण उत्सर्जित होती हैं। यह प्रक्रिया *K-इलेक्ट्रॉन प्रग्रहण* या केवल *K-प्रग्रहण* कहलाती है। K-प्रग्रहण का उदाहरण है,

$$^{133}_{56}Ba + e^- \rightarrow ^{133}_{55}Cs + X\text{- किरण}$$

नाभिक में परिवर्तन $p^+ + e^- \rightarrow n$ द्वारा दर्शाया जाता है। *इस प्रकार उत्पन्न न्यूट्रॉन नाभिक में रहता है तथा* K-प्रग्रहण के फलस्वरूप परमाणु संख्या एक इकाई कम हो जाती है।

चित्र 11.1 (क) β^+- उत्सर्जन और K-इलेक्ट्रॉन प्रग्रहण

पश्चात् दो क्रमिक β^--कण उत्सर्जन होने के फलस्वरूप निर्मित दुहिता तत्व का आवर्त सारणी में कौन सा स्थान हो सकता है ?

हल

एक α-कण के मुक्त होने के फलस्वरूप द्रव्यमान संख्या में चार की तथा परमाणु संख्या में दो की कमी होगी। उसके पश्चात् दो क्रमिक β^--उत्सर्जन के कारण परमाणु संख्या में दो की बढ़ोतरी होगी जब कि द्रव्यमान संख्या अपरिवर्तित रहेगी। अतः नवीन तत्व जनक न्यूक्लाइड का समस्थानिक होगा जिसकी द्रव्यमान संख्या चार कम होगी, अर्थात $^{214}_{84}Po$ अतः आवर्त सारणी में इसका स्थान अपरिवर्तित रहता है।

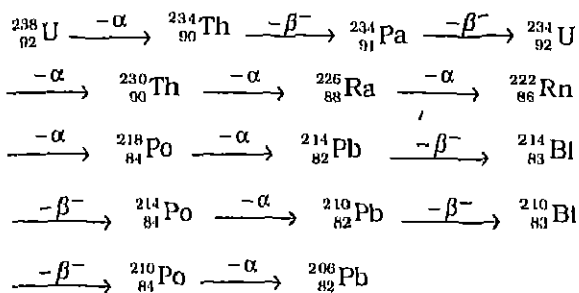
सारणी 11.1 : क्षय श्रेणियाँ (The Decay Series)

श्रेणी	श्रेणी का नाम	जनक तत्व	अंतिम स्थायी तत्व	जनक तत्व के लिए n का मान	अंतिम तत्व के लिए n का मान
4n	थोरियम	थोरियम-232	लेड-208	58	52
4n + 1	नेप्टूनियम	प्लूटोनियम-241	बिस्मथ-209	60	52
4n + 2	यूरेनियम	यूरेनियम-238	लेड-206	59	51
4n + 3	ऐक्टिनियम	यूरेनियम-235	लेड-207	58	51

11.2.2 रेडियोऐक्टिव क्षय श्रेणियाँ (Decay Series)

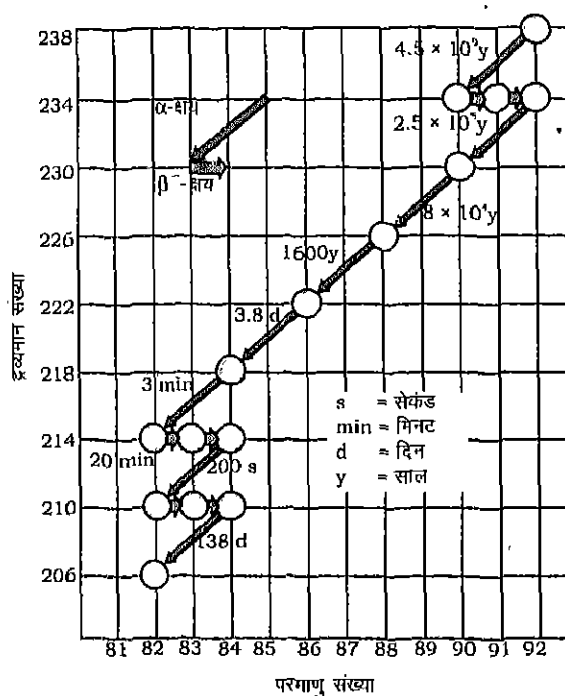
रेडियोऐक्टिव भारी न्यूक्लियस कई α-तथा/अथवा β^--उत्सर्जनों के फलस्वरूप अंततः लेड के स्थायी समस्थानिक में परिवर्तित हो जाते हैं। रेडियोऐक्टिव उत्सर्जन के फलस्वरूप प्रारंभ से अंतिम स्थायी तत्व में परिवर्तित सभी नाभिक एक श्रेणी का निर्माण करते हैं। इस प्रकार की **चार क्षय श्रेणियाँ** हैं जिनके वर्गीकरण का आधार यह है कि द्रव्यमान संख्या 4 द्वारा पूर्णतः विभाज्य है अथवा विभाजित करने पर 1, 2 अथवा 3 शेष रहता है। (4n) का जनक $^{232}_{90}Th$ है तथा इसका अंतिम उत्पाद $^{208}_{82}Pb$ है, (4n + 2) तथा (4n + 3) श्रेणियों के जनक क्रमशः $^{238}_{92}U$ तथा $^{235}_{92}U$ हैं। एक कृत्रिम श्रेणी, (4n + 1) नेप्टूनियम, $^{237}_{93}Np$ से प्रारंभ होती है तथा $^{209}_{83}Bi$ पर समाप्त होती है। इन श्रेणियों को सांक्षिप्त रूप में सारणी 11.1 में दर्शाया गया है।

उदाहरणस्वरूप पूर्ण यूरेनियम क्षय श्रेणी नीचे दी गई है तथा चित्र 11.2 में पुनः व्यवस्थित रूप में दर्शाई गई है।

$$^{238}_{92}U \xrightarrow{-\alpha} {}^{234}_{90}Th \xrightarrow{-\beta^-} {}^{234}_{91}Pa \xrightarrow{-\beta^-} {}^{234}_{92}U$$
$$\xrightarrow{-\alpha} {}^{230}_{90}Th \xrightarrow{-\alpha} {}^{226}_{88}Ra \xrightarrow{-\alpha} {}^{222}_{86}Rn$$
$$\xrightarrow{-\alpha} {}^{218}_{84}Po \xrightarrow{-\alpha} {}^{214}_{82}Pb \xrightarrow{-\beta^-} {}^{214}_{83}Bi$$
$$\xrightarrow{-\beta^-} {}^{214}_{84}Po \xrightarrow{-\alpha} {}^{210}_{82}Pb \xrightarrow{-\beta^-} {}^{210}_{83}Bi$$
$$\xrightarrow{-\beta^-} {}^{210}_{84}Po \xrightarrow{-\alpha} {}^{206}_{82}Pb$$

उदाहरण 11.2

क्षय श्रेणी $^{238}_{92}U$ से $^{206}_{82}Pb$ के बनने में कितने α-कण तथा कितने β^--कण उत्सर्जित हुए ?

हल

द्रव्यमान संख्या में परिवर्तन 238 – 206 = 32 इकाई हुआ। इसका अर्थ यह हुआ कि 32 / 4 = 8 α-कण उत्सर्जित हुए। 8 α-कण उत्सर्जित होने की दशा में परमाणु संख्या में 8 × 2 = 16 इकाई का परिवर्तन होता, अर्थात नवीन तत्व की परमाणु संख्या 92 – 16 = 76 होती। परंतु अंतिम उत्पाद Pb की परमाणु संख्या 82 है। इसका अर्थ यह हुआ कि 82 – 76 = 6 β^- कणों का उत्सर्जन हुआ।

चित्र 11.2 *यूरेनियम-238 श्रेणी। समय नाभिकों के अर्धजीवन काल इंगित करते हैं।*

11.2.3 नाभिकीय स्थायित्व तथा न्यूट्रॉन/प्रोटॉन अनुपात

N (न्यूट्रॉन संख्या) तथा *Z* (परमाणु संख्या या प्रोटॉन संख्या) के मध्य आलेख चित्र 11.3 में दर्शाया गया है। इससे यह

स्पष्ट है कि Z=20, N=20 (^{40}Ca) तक के स्थायी न्यूक्लाइडों के लिए संबंध को 45 डिग्री प्रवणता की रेखा द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है, अर्थात् अधिकतम स्थायित्व तब होता है जबकि N=Z हो। Z का मान उच्चतर होने पर ग्राफ वक्र हो जाता है जिसकी प्रवणता धीरे-धीरे बढ़ती है। वक्र के दाईं ओर जहाँ पर N/Z अनुपात का मान स्थायित्व के लिए आवश्यक मान से कम होता है, किसी रेडियोऐक्टिव न्यूक्लाइड का β^+-उत्सर्जन अथवा K-इलेक्ट्रॉन प्रग्रहण द्वारा क्षय हो सकता है जिसके परिणामस्वरूप (N + 1)/ (Z - 1) अनुपात का दुहिता न्यूक्लियस उत्पन्न होता है। वक्र के बाईं ओर रेडियोऐक्टिव न्यूक्लाइड न्यूट्रॉन प्रचुर होता है जिसका क्षय β^- उत्सर्जन द्वारा होगा। इसके फलस्वरूप ऐसा दुहिता नाभिक निर्मित होता है जिसका N/Z अनुपात निम्न, अर्थात (N – 1)/ (Z + 1) के तुल्य होता है। दोनों ही दशाओं में दुहिता न्यूक्लाइड स्थायी हो सकता है (अर्थात N/Z अनुपात का मान स्थायी परास में) अर्थात इसका और आगे क्षय हो सकता है जब तक कि स्थायित्व प्राप्त न हो जाए। इस व्यवहार को तीव्र n-p तथा p-p आकर्षण बलों के आधार पर स्पष्ट किया जा सकता है जो नाभिकीय-दूरी के स्तर पर कार्य करते हैं। बड़े न्यूक्लाडों में p-p प्रतिकर्षण, आकर्षण बलों के प्रभाव को कम करने लगते हैं जिसके कारण स्थायित्व के लिए प्रोट्रॉनों की अपेक्षा न्यूट्रॉनों की अधिक संख्या आवश्यक हो जाती है।

चित्र 11.3 स्थायी नाभिकों की एक परास के लिए परमाणु संख्या (Z) के विरुद्ध न्यूट्रॉनों (N) की संख्या का आलेख।

Z का मान 82 से अधिक होने पर कुछ न्यूक्लाइडों का स्थायित्व बढ़ जाता है (अर्थात् α-उत्सर्जन द्वारा क्षय) जिसके कारण प्रारंभिक N/Z का मान घट कर (N – 2)/(Z – 2) हो जाता है। इसका महत्त्वपूर्ण परिणाम Z के मान में कमी होना है जिसके कारण p-p प्रतिकर्षण घट जाता है।

उपर्युक्त विवरण से यह स्पष्ट है कि न्यूक्लाइडों के स्थायित्व को निश्चित करने में तथा उनका क्षय किस प्रकार के उत्सर्जन द्वारा होगा, न्यूट्रॉन-प्रोटॉन अनुपात की महत्त्वपूर्ण भूमिका होती है।

उदाहरण 11.3

$^{238}_{92}$U द्वारा α-कण के उत्सर्जन के पश्चात् नया न्यूट्रॉन-प्रोटॉन अनुपात क्या होगा ?

हल

यदि प्रारंभिक न्यूट्रॉन-प्रोटॉन N/Z (146/92) है तो नया अनुपात (N-2)/ (Z-2) अर्थात् 144/90 होगा।

11.2.4 नाभिकीय बंधन ऊर्जा

हाइड्रोजन परमाणु का द्रव्यमान एक प्रोटॉन तथा एक इलेक्ट्रॉन के द्रव्यमानों के योग के तुल्य है। परंतु अन्य परमाणुओं के परमाणु द्रव्यमान उपस्थित प्रोटॉनों, न्यूट्रॉनों तथा इलेक्ट्रानों के द्रव्यमानों के योग से कम होते हैं। द्रव्यमान में यह अंतर **द्रव्यमान क्षति** (mass defect) कहलाता है तथा यह नाभिक में प्रोटॉनों तथा न्यूट्रॉनों की **बंधन ऊर्जा** का मापदंड है। आइंसटीन द्वारा प्रतिपादित द्रव्यमान-ऊर्जा संबंध इस प्रकार प्रदर्शित किया जाता है:

$$\Delta E = \Delta mc^2 \qquad (11.1)$$

जबकि ΔE मुक्त ऊर्जा, Δm द्रव्यमान में कमी तथा c प्रकाश का वेग है।

आइए हीलियम नाभिक पर विचार करते हैं जिसमें दो प्रोटॉन तथा दो न्यूट्रॉन हैं। हीलियम नाभिक का द्रव्यमान ^{12}C = 12 m_u, पैमाने पर 4.0017 m_u है। एक प्रोट्रॉन तथा एक न्यूट्रॉन के द्रव्यमान क्रमशः 1.0073 m_u तथा 1.0087 m_u है। अतः 2 प्रोटॉन तथा 2 न्यूट्रॉनों का कुल द्रव्यमान (2 × 1.0073) + (2 × 1.0087) = 4.0320 m_u होगा। अतः हीलियम नाभिक के लिए द्रव्यमान में कमी अर्थात्

द्रव्यमान क्षति का मान

$4.0320 m_u - 4.0017 m_u = 0.0303\ m_u$ होगा।

$1 m_u = 1.66057 \times 10^{-27}$ kg तथा

$c = 2.998 \times 10^8\ ms^{-1}$

अतः $\Delta E = 0.0303 \times 1.66057 \times 10^{-27} \times 6.02 \times 10^{23} \times (2.998 \times 10^8)^2\ kg\ m^2 s^{-2}\ mol^{-1}$

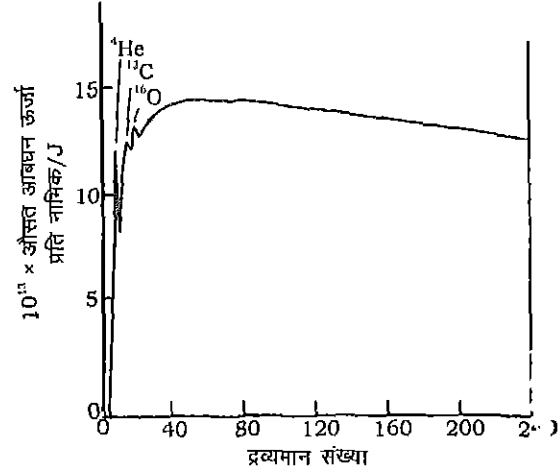
$= 2.727 \times 10^{12}\ J\ mol^{-1}$

अतः हीलियम नाभिक, ^4He की आण्विक नाभिकीय बंधन ऊर्जा का मान $2.73 \times 10^{12}\ J\ mol^{-1}$ है।

किसी नाभिक की बंधन ऊर्जा साधारणतः मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट (MeV) प्रति न्यूक्लिऑन के रूप में प्रदर्शित की जाती है। एक मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट $9.6 \times 10^{10}\ J\ mol^{-1}$ के तुल्य है। इसका अर्थ यह हुआ कि हीलियम नाभिक निर्मित होने के फलस्वरूप $2.7 \times 10^{12}/9.6 \times 10^{10}$ MeV = 28 MeV (लगभग) ऊर्जा मुक्त होती है।

विभिन्न नाभिकों की बंधन ऊर्जाओं की तुलना करते समय प्रति न्यूक्लिऑन बंधन पर विचार करना अधिक उपयुक्त होता है। उदाहरणस्वरूप, हीलियम नाभिक में 4 न्यूक्लिऑन (2 प्रोटॉन तथा 2 न्यूट्रॉन) हैं, अतः इसके लिए प्रति न्यूक्लिऑन बंधन ऊर्जा का मान 28/4 = 7 MeV है।

इसी प्रकार अन्य परमाणुओं के नाभिकों की बंधन ऊर्जाओं की गणना की जा सकती है। चित्र 11.4 में परमाणुओं के नाभिकों की बंध ऊर्जाओं को उनकी द्रव्यमान संख्याओं के विरुद्ध आलेखित किया गया है। इस चित्र में तीन रोचक लक्षण विचारणीय हैं। प्रथम 60 के लगभग द्रव्यमान संख्याओं के नाभिकों की प्रति न्यूक्लिऑन बंधन ऊर्जा उच्चतम है। दूसरी, 4, 12 तथा 16 द्रव्यमान संख्याओं की स्पीशीज की प्रति न्यूक्लिऑन बंधन ऊर्जा अधिक है जिसका अर्थ यह हुआ कि नाभिक, ^4He, ^{12}C तथा ^{16}O विशेष रूप से स्थायी हैं। तीसरे, द्रव्यमान संख्या 100 से ऊपर प्रति न्यूक्लिऑन बंधन ऊर्जा काफी घट जाती है।

द्रव्यमान संख्या तथा प्रति न्यूक्लिऑन बंधन ऊर्जा के मध्य संबंध यह दर्शाता है कि भारी नाभिक मध्यम द्रव्यमान के दो नाभिकों में विभक्त (अर्थात् विखंडित) होने पर द्रव्यमान (और इसलिए ऊर्जा) मुक्त करेगें जबकि हल्के नाभिक संगलित होकर भारी नाभिक बनाने पर द्रव्यमान (और इसलिए ऊर्जा) मुक्त करेंगे। ये प्रक्रियाएँ क्रमशः **विखंडन** तथा **संगलन** कहलाती हैं जिनका वर्णन इस एकक में आगे किया गया है।

चित्र 11.4 प्राकृतिक उपलब्ध न्यूक्लाइडों की द्रव्यमान संख्या तथा प्रति न्यूक्लिऑन नाभिकीय बंधन ऊर्जा के मध्य आलेख

11.2.5 रेडियोऐक्टिव क्षय की दर

किसी रेडियोऐक्टिव तत्व का क्षय एक यादृच्छिक अर्थात अनियमित प्रक्रिया है जो बाह्य कारकों, जैसे ताप तथा पर्यावरणी परिवर्तनों से प्रभावित नहीं होता है। किसी नाभिक के क्षय की दर प्राकृतिक चरघातांकी नियम का पालन करती है (प्रथम कोटि गतिकी देखें, एकक 6)। अतः यदि किसी निश्चित् समय पर जनक न्यूक्लाइडों की संख्या N_0 हो तथा t सेकंड के पश्चात् संख्या N_t हो जाए तो,

$$N_t = N_o e^{-kt} \quad (11.2)$$

जबकि k किसी विशिष्ट नाभिकीय स्पीशीज का रेडियोऐक्टिव क्षय नियतांक है। वह समय, जिसमें प्रारंभ में उपस्थित नाभिकों के आधे का क्षय हो जाए समस्थानिक का **अर्ध-आयु** समय [(half-life) period] कहलाता है। अतः $N_t = \frac{1}{2} N_o$ इसका k के साथ संबंध निम्नलिखित प्रकार से प्राप्त किया जाता है:

$$e^{-kt} = N_t / N_o = 1/2$$

$$kt_{1/2} = \ln 2$$

$$\therefore\ t_{1/2} = (\ln 2) / k = 0.693 / k \quad (11.3)$$

जबकि $t_{1/2}$ अर्ध-आयु समय है। **किसी रेडियोऐक्टिव समस्थानिक की अर्ध-आयु उसका एक अभिलाक्षणिक नियतांक है।** $t_{1/2}$ के मानों की परास अति विस्तृत है। इसका मान कुछ मिलियन वर्षों (जैसे, $^{238}_{92}U$ के लिए 4.5×10^9 वर्ष) से लेकर सेकंड के अंश (जैसे $^{214}_{84}Po$ के लिए 10^{-4}) तक हो सकता है। गतिकतः *रेडियोऐक्टिव क्षय प्रक्रिया एक प्रथम*

कोटि की अभिक्रिया है। विघटन की दर को **ऐक्टिविटी** भी कहते हैं। रेडियोऐक्टिविटी की SI इकाई **बैकेरल** (Bq) है जो **ऐंटोइने बैकेरल** (Antoine Bacquerel) के नाम पर रखी गई है। एक बैकेरल प्रति सेकंड एक विघटन के तुल्य है। पुरानी इकाई, **क्यूरी**, जो मैरी क्यूरी के नाम पर रखी गई थी, अभी भी प्रयुक्त होती है। एक क्यूरी (Ci) रेडियोऐक्टिव समस्थानिक की वह मात्रा है जो प्रति सेकंड 3.7×10^{10} कणीकरण दे (यह मान 1g रेडियम-225 की ऐक्टिविटी के तुल्य है जिसकी अर्ध-आयु 1600 वर्ष है)। अतः 1 Ci = 3.7×10^{10} कणीकरण $S^{-1} = 3.7 \times 10^{10}$ Bq।

उदाहरण 11.4

[illegible] 18.998[illegible] m [illegible] प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन के द्रव्यमान क्रमेशः 1.0078 m_u तथा 1.0087 m_u हों तो प्रति-न्यूक्लिऑन बंधन ऊर्जा की गणना कीजिए (इलेक्ट्रॉनों के द्रव्यमान की उपेक्षा कीजिए)। (1 m_u = 931 MeV)

हल

द्रव्यमान क्षति

$= [\{(9 \times 1.0078) + (10 \times 1.0087)\} - 18.9984] m_u$

$= 0.1588\ m_u$

प्रति न्यूक्लिऑन बंधन ऊर्जा

$= (0.1588 \times 931)$ MeV/ 19

$= 7.78$ MeV

उदाहरण 11.5

^{241}Am के $t_{1/2}$ की वर्षों में गणना कीजिए, जब कि यह प्रति ग्राम प्रति सेकंड 1.2×10^{11} α-कण उत्सर्जित करता है।

हल

1 ग्राम Am में N_A / 241 नाभिक उपस्थित है = N_0, समीकरण का उपयोग करते हुए

क्षय की दर

$= k \times N_0 = k \times N_A / 241$

$= k\ 6.02 \times 10^{23} / 241$

$k = 1.2 \times 10^{11} \times 241 / 6.02 \times 10^{23}$

$= 4.8 \times 10^{-11}\ s^{-1}$

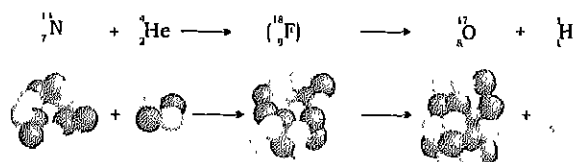
तथा $t_{1/2} = \ln 2/k = 0.693/k$

$\therefore t_{1/2} = (0.693) / 4.8 \times 10^{-11}$

$= 1.40 \times 10^{10}$ s = 458 वर्ष

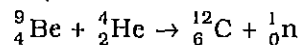
11.3 कृत्रिम नाभिकीय अभिक्रियाएँ

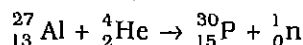
प्रथम कृत्रिम तत्वांतरण (transmutation) 1991 में रदरफोर्ड द्वारा किया गया था जबकि उन्होंने नाइट्रोजन गैस को ऐल्फा कणों द्वारा प्रहारित करने पर हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन प्राप्त की।

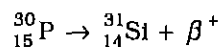
$${}^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \longrightarrow ({}^{18}_{9}F) \longrightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H$$

चित्र 11.4 (क) कृत्रिम तत्वांतरण

समस्थानिक ${}^{17}_{8}O$ तथा ${}^{1}_{1}H$ स्थायी होने के कारण और विघटित नहीं होते। आवेशित कणों, जैसे α कण, ड्यूटरॉन (भारी हाईड्रोजन समस्थानिक ${}^{2}_{1}D$) प्रोटॉन तथा इलेक्ट्रॉनों को **साइक्लोट्रॉन** सिन्कोसाइक्लोट्रॉन आदि मशीनों में उच्चावचनी (fluctuating) वैद्युतीय तथा चुंबकीय क्षेत्रों द्वारा अति उच्च गति में त्वरित किया जा सकता है (चित्र 11.5)। ये तीव्र गति के कण प्रहार कर नाभिकों को विघटित करने में अधिक प्रभावी होते हैं। विभिन्न कणों द्वारा संपादित कुछ प्रमुख तत्वांतरण निम्नलिखित हैं:

(1) *ऐल्फा कणों द्वारा प्रेरित अभिक्रियाएँ :*

$${}^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{1}_{0}n$$

क्योंकि α कण प्रयुक्त होता है तथा न्यूट्रॉन मुक्त होता है, अतः इसको (α, n) अभिक्रिया कहा जा सकता है। एक अन्य α प्रहारक नाभिकीय अभिक्रिया में उत्पन्न समस्थानिक स्वयं रेडियोऐक्टिव होता है जैसे,

$${}^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{30}_{15}P + {}^{1}_{0}n$$

समस्थानिक ${}^{30}_{15}P$ पॉजिट्रॉन (β^+) के उत्सर्जन द्वारा विघटित होता है :

$${}^{30}_{15}P \rightarrow {}^{31}_{14}Si + \beta^+$$

यह कृत्रिम विधि द्वारा रेडियोऐक्टिवता उत्पन्न करने का पहला उदाहरण था।

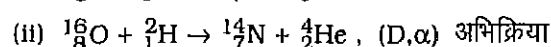
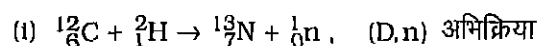
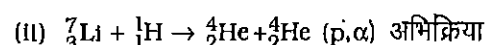
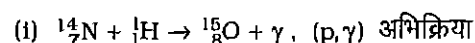
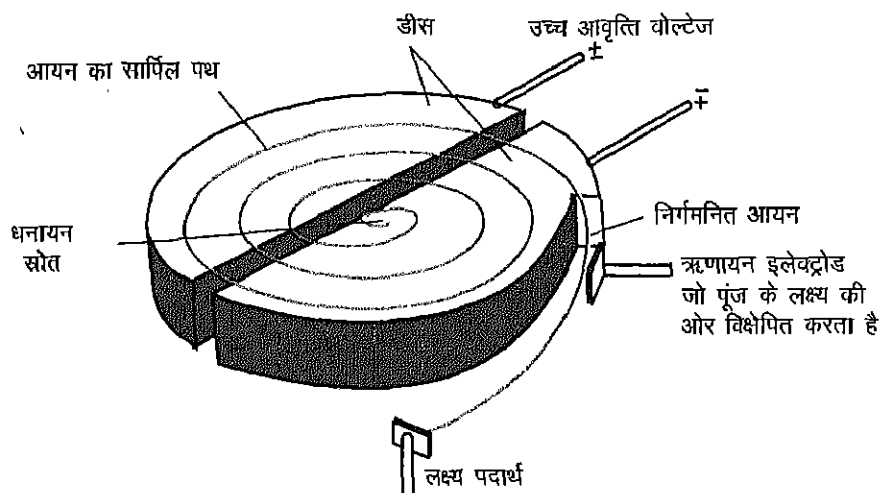
(2) *ड्यूटरॉन–प्रेरित अभिक्रियाएँ :*

(i) ${}^{12}_{6}C + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{13}_{7}N + {}^{1}_{0}n$, (D,n) अभिक्रिया

(ii) ${}^{16}_{8}O + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He$, (D,α) अभिक्रिया

(3) *प्रोटॉन–प्रेरित अभिक्रियाएँ :*

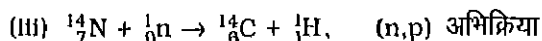
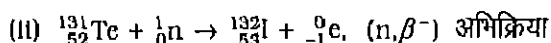
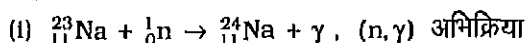
(i) ${}^{14}_{7}N + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{15}_{8}O + \gamma$, (p,γ) अभिक्रिया

(ii) ${}^{7}_{3}Li + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{4}_{2}He$ (p,α) अभिक्रिया

चित्र 11.5 साइक्लोट्रॉन। साइक्लोट्रोन के केंद्र पर धनायनों को प्रवेश कराया जाता है। आयनों के बीच का आकर्षण बल डीस के बीच की दूरी को तब पार कर जाता है जब वैद्युत ध्रुवणता उनको त्वरित करने के लिए उपयुक्त है। डीस के ऊपर तथा नीचे चुंबक के ध्रुव चुंबकीय क्षेत्र उत्पन्न करते हैं जो आयनों को सर्पिल पथ में गतिशील रखते हैं। आयनों का सामना ऋणात्मक इलेक्ट्रोडों से होता है जो इन्हें लक्ष्य पदार्थ की तरफ विक्षेपित करते हैं।

(4) *न्यूट्रॉन–प्रेरित अभिक्रियाएँ :*

(i) $^{23}_{11}Na + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{24}_{11}Na + \gamma$, (n,γ) अभिक्रिया

(ii) $^{131}_{52}Te + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{132}_{53}I + ^{0}_{-1}e$, (n,β^-) अभिक्रिया

(iii) $^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$, (n,p) अभिक्रिया

न्यूट्रॉन बमबारी के फलस्वरूप उत्पन्न कुछ समस्थानिकों का उपयोग विभिन्न क्षेत्रों में किया जाता है (रेडियो-समस्थानिकों के उपयोग आगे दिए गए हैं)। यूरेनियम के आगे के तत्वों का विरचन कई न्यूट्रॉन-प्रेरित अभिक्रियाओं द्वारा संपन्न होता है।

उदाहरण 11.6

कृत्रिम तत्वांतरणों के संबंध में निम्नलिखित संकेतनों से आप क्या समझते हैं ?

(i) (n, β^-) (ii) (p, β^-) (iii) (α, n) तथा (iv) (D, p)

हल

(i) प्रहारक कण n है जब कि β^- कण मुक्त होता है।

(ii) प्रहारक कण p (प्रोटॉन) है तथा β^- कण मुक्त होता है।

(iii) प्रहारक कण α-कण ($^{4}_{2}He$) है जब कि एक न्यूट्रॉन उत्पाद के साथ मुक्त होता है।

(iv) ड्यूटरॉन ($^{2}_{1}H$) प्रहारक कण है जब कि एक प्रोटॉन मुक्त होता है।

11.4 परायूरेनियम (Transuranics) तत्वों सहित संश्लेषित तत्व

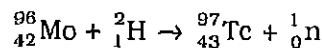
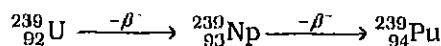
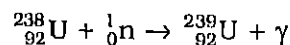
नाभिकीय अभिक्रियाओं जिनमें विभिन्न कणों द्वारा बमबारी की जाती है, का उपयोग कृत्रिम तत्वों, जैसे, टैक्नीशियम, रेस्टैटीन तथा परायूरेनियम तत्वों (अर्थात् वे तत्व जिनका Z > 92 है), जो आवर्त सारणी में यूरेनियम के बाद आते हैं, के संश्लेषण हेतु किया गया है। इनमें से कुछ तत्वों के संश्लेषण हेतु प्रयुक्त नाभिकीय अभिक्रियाओं को नीचे दिया गया है।

(1) *टैक्नीशियम*

$$^{96}_{42}Mo + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{97}_{43}Tc + ^{1}_{0}n$$

(2) *नेप्टूनियम तथा प्लूटोनियम*

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}U + \gamma$$

$$^{239}_{92}U \xrightarrow{-\beta^-} ^{239}_{93}Np \xrightarrow{-\beta^-} ^{239}_{94}Pu$$

$^{239}_{94}Pu$ एक α-उत्सर्जक है जिसकी अर्ध-आयु 2.4×10^4 वर्ष है।

(3) *ऐमेरिशियम तथा क्यूरियम*

$$^{239}_{94}Pu + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{240}_{94}Pu + \gamma$$

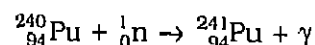
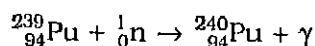
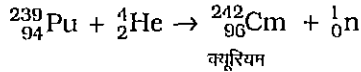
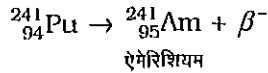
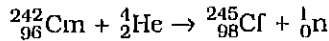
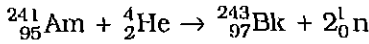
$$^{240}_{94}Pu + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{241}_{94}Pu + \gamma$$

$$^{241}_{94}Pu \rightarrow ^{241}_{95}Am + \beta^-$$
ऐमेरिशियम

$$^{239}_{94}Pu + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{242}_{96}Cm + ^{1}_{0}n$$
क्यूरियम

(4) *बर्कीलियम तथा कैलिफोर्नियम*

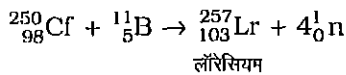
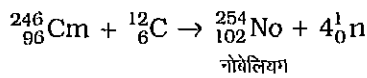
$$^{241}_{95}Am + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{243}_{97}Bk + 2^{1}_{0}n$$

$$^{242}_{96}Cm + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{245}_{98}Cf + ^{1}_{0}n$$

(5) *आगे के तत्व*

भारी न्यूक्लाइडों द्वारा बमबारी के फलस्वरूप आगे के तत्व निर्मित होते हैं।

उदाहरणतः

$$^{246}_{96}Cm + ^{12}_{6}C \rightarrow ^{254}_{102}No + 4^{1}_{0}n$$
नोबेलियम

$$^{250}_{98}Cf + ^{11}_{5}B \rightarrow ^{257}_{103}Lr + 4^{1}_{0}n$$
लॉरेंसियम

कई भारी समस्थानिक बहुत कम समय के लिए स्थायी होते हैं। उदाहरणस्वरूप, फर्मियम के सबसे अधिक समय तक स्थायी रहने वाले समस्थानिक $^{254}_{100}Fm$ की अर्ध-आयु केवल 3.3 घंटे है। इस प्रकार (कुछ तत्वों के सर्वाधिक स्थायी समस्थानिक) $^{241}_{95}Am$ तथा $^{244}_{96}Cm$ ग्रामों से उपलब्ध हैं, $^{249}_{97}Bk$, $^{249}_{98}Cf$ तथा $^{251}_{98}Cf$ मिलीग्राम मात्रा में प्राप्त हैं, $^{253}_{99}Es$ (आइन्स्टाइनियम) माइक्रोग्राम में तथा आइन्स्टाइनियम से आगे के तत्वों के कुछ ही परमाणु उपलब्ध होते हैं। यहाँ पर यह बताना उचित होगा कि अब तक परमाणु संख्या 109 तक के तत्वों की पहचान की जा चुकी है।

उदाहरण 11.7

कृत्रिम तत्वांतरण में समान गति से गतिमान प्रोटॉन अथवा न्यूट्रॉन में से किस कण की प्रहारक सामर्थ्य अधिक होती है?

हल

नाभिकीय अभिक्रियाओं में अपनी उदासीन प्रक्रति के कारण न्यूट्रॉन की प्रहारक शक्ति अधिक होती है। धनावेश युक्त प्रोटॉन धनावेशित नाभिकों पर उतने प्रभावी ढंग से प्रहार नहीं कर पाता।

[illegible] 11.8

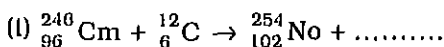
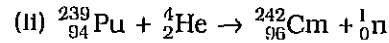
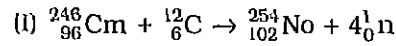
[illegible]

(i) $^{246}_{96}Cm + ^{12}_{6}C \rightarrow ^{254}_{102}No + \ldots\ldots\ldots$

(ii) $^{239}_{94}Pu + \ldots\ldots\ldots \rightarrow ^{242}_{96}Cm + ^{1}_{0}n$

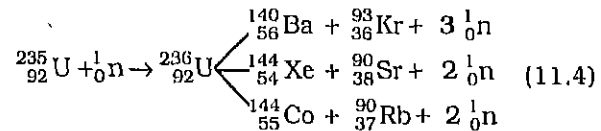
हल

(i) $^{246}_{96}Cm + ^{12}_{6}C \rightarrow ^{254}_{102}No + 4^{1}_{0}n$

(ii) $^{239}_{94}Pu + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{242}_{96}Cm + ^{1}_{0}n$

11.5 नाभिकीय विखंडन (Nuclear Fission)

नाभिकीय अभिक्रियाओं के दो परिणाम, *नाभिकीय विखंडन* तथा *नाभिकीय संगलन* नाभिकीय ऊर्जा उत्पन्न करने की दृष्टि से महत्त्वपूर्ण हैं जिसका उपयोग शांतिपूर्ण तथा विध्वंसक दोनों ही प्रकार के कार्यों के लिए किया जा सकता है।

किसी **नाभिकीय विखंडन** अभिक्रिया में एक भारी नाभिक दो हल्के नाभिकों में विभक्त हो जाता है तथा कई न्यूट्रॉन मुक्त होते हैं। यूरेनियम के तीन प्राकृतिक समस्थानिकों ($^{238}_{92}U$, $^{235}_{92}U$, तथा $^{234}_{92}U$) में से $^{235}_{92}U$ नाभिक धीमी गति के न्यूट्रॉनों द्वारा बमबारी करने पर विखंडित हो जाता है। प्रारंभ में निर्मित $^{236}_{92}U$ विभिन्न प्रकार से विखंडित होता है, उदाहरणस्वरूप :

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{236}_{92}U \begin{cases} ^{140}_{56}Ba + ^{93}_{36}Kr + 3\,^{1}_{0}n \\ ^{144}_{54}Xe + ^{90}_{38}Sr + 2\,^{1}_{0}n \\ ^{144}_{55}Co + ^{90}_{37}Rb + 2\,^{1}_{0}n \end{cases} \quad (11.4)$$

यहाँ द्रव्यमान में कमी होती है जिसके परिणामस्वरूप ऊर्जा की काफी मात्रा (2×10^{10} kJ प्रति ^{235}U मोल) मुक्त होती है। ऊर्जा की यह मात्रा समान मात्रा के कोयले के जलने से मुक्त होने वाली ऊर्जा की दो मिलियन गुना है। ^{235}U का एक छोटा पिंडक (lump) विखंडित करने पर अधिकतर न्यूट्रॉन बच कर निकल जाते हैं, परंतु ^{235}U का द्रव्यमान कुछ किलोग्राम होने पर ($^{235}_{92}U$ का क्रांतिक द्रव्यमान 1 से 100 kg है) विखंडन के समय मुक्त न्यूट्रॉन (औसत 2.5 न्यूट्रॉन प्रति ^{235}U नाभिक) नाभिकों द्वारा अवशोषित हो जाते हैं जिसके फलस्वरूप और विखंडन होता है तथा और अधिक संख्या में न्यूट्रॉन मुक्त होते हैं। इस प्रकार मुक्त ऊर्जा की गणना आइन्सटाइन समीकरण की सहायता से की जा सकती है

$$E = mc^2 \quad (11.5)$$

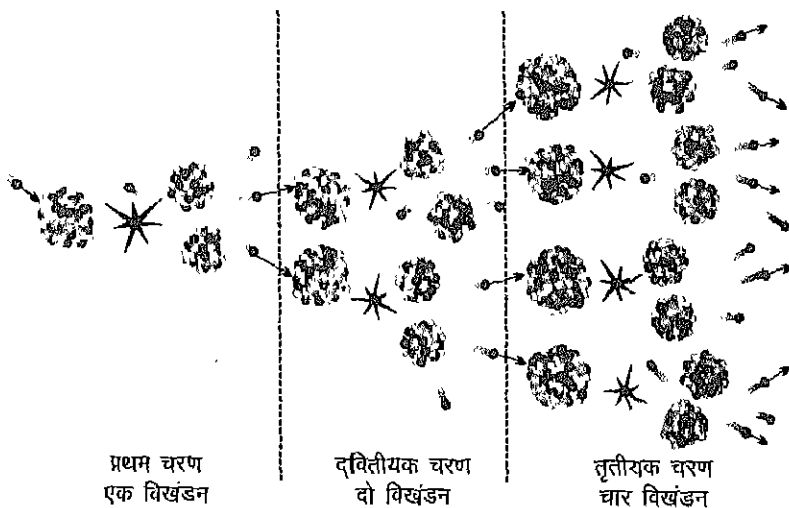
धीमे न्यूट्रॉनों द्वारा $^{235}_{92}U$ के विखंडन में अभिक्रिया करने वाले कणों का कुल द्रव्यमान $^{235}_{92}U$ के समस्थानिकों के द्रव्यमान अर्थात 235.118 m_u तथा एक न्यूट्रॉन के द्रव्यमान, अर्थात 1.009 m_u के योग के तुल्य, अर्थात् 236.127 m_u है।

हम देख चुके हैं कि यूरेनियम नाभिक विभिन्न प्रकार से विखंडित होता है इनमें से एक मार्ग से उत्पन्न विखंडन उत्पादों के समस्थानिकों तथा दो न्यूट्रॉनों के द्रव्यमानों का योग, 94.936 ($^{95}_{42}$Mo के लिए) + 138.95 ($^{139}_{57}$La के लिए) + 2 × 1.009 (दो न्यूट्रॉनों के लिए) = 235.904m_u अतः ऊर्जा में परिवर्तित द्रव्यमान

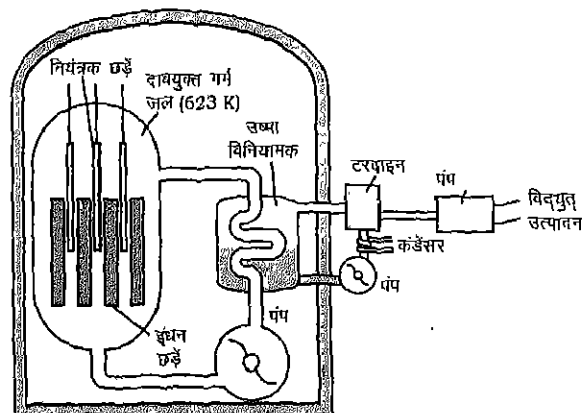
= (236.127 – 235.906) m_u

= 0.223 m_u

1 m_u = 931.48 MeV है, अतः एक ^{235}U के विखंडन के फलस्वरूप मुक्त ऊर्जा = 0.223 × 931.48~ 208 MeV जो लगभग 8.4 × 10^7 kJ ऊर्जा प्रति $^{235}_{92}$U ग्राम के तुल्य है।

नाभिकीय विखंडन अभिक्रिया के फलस्वरूप ऊर्जा मुक्त होने का कारण एक न्यूट्रॉन द्वारा प्रारंभ प्रति अभिक्रिया में दो अथवा उससे अधिक न्यूट्रॉनों का उत्पन्न होना है। इस प्रकार उत्पन्न न्यूट्रॉनों में से प्रत्येक एक नई नाभिकीय अभिक्रिया प्रारंभ कर सकता है, जिसके कारण कई **शृंखला-अभिक्रियाएँ** प्रारंभ हो सकती हैं। अतः इस अभिक्रिया को $^{235}_{92}$U की क्रांतिक मात्रा से कुछ अधिक परिमाण में प्रारंभ करने पर (ताकि कुछ ही न्यूट्रॉन बच कर निकल पाएँ), एक विध्वंसक विस्फोट होता है तथा ऊर्जा की विपुल मात्रा होती है। विखंडन प्रकार के नाभिकीय अथवा परमाणु बम का यही सिद्धांत है। विखंडन शृंखला अभिक्रिया का योजनावत् चित्र 11.6 में दर्शाया गया है।

चित्र 11.6 विखंडन शृंखला क्रिया के प्रारंभ होने को दर्शाता हुआ योजनावत् दृश्य

11.5.1 नाभिकीय रिऐक्टर (Nuclear Reactors)

नाभिकीय विखंडन अभिक्रिया को नियंत्रित गति से करने पर मुक्त ऊर्जा का उपयोग विध्वंसक के स्थान पर शांतिपूर्ण कार्यों के लिए किया जा सकता है। नियंत्रित विखंडन अभिक्रियाओं को करने के लिए प्रयुक्त उपकरण *नाभिकीय रिऐक्टर* (चित्र 11.7) कहलाता है। किसी नाभिकीय रिऐक्टर के तीन घटक होते हैं :

चित्र 11.7 नाभिकीय रिऐक्टर के एक प्रतिदर्श को दर्शाता हुआ योजनावत् चित्र यह एक दाबनुकूलित जल रिऐक्टर है, जिसमें दाबयुक्त जल शीतक का कार्य करता है।

(क) विखंडनीय, पदार्थ [$^{235}_{92}$U द्वारा समृद्धित (2-3%) यूरेनियम]

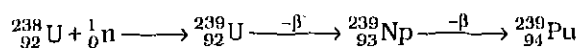
(ख) विमंदक (moderator) (ग्रेफाइट अथवा भारी पानी, D_2O) जो न्यूट्रॉनों की गति मंद कर देते हैं ताकि वे प्रग्रहित (captured) हो जाएँ और विखंडन अभिक्रिया कर सकें।

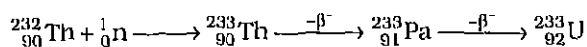
(ग) बोरॉन, इस्पात अथवा कैडमियम की नियंत्रक छड़ें जो न्यूट्रॉनों को अवशोषित कर लेती हैं। इनका उपयोग न्यूट्रॉन फ्लक्स को नियंत्रण में रखने के लिए किया जाता है। नियंत्रक छड़ों को रिऐक्टर में घुसा दिया जाता है तथा इनको ऊपर या नीचे खिसकाया जा सकता है ताकि शृंखला अभिक्रिया को नियंत्रित किया जा सके।

विखंडन के फलस्वरूप मुक्त ऊर्जा की विपुल मात्रा का उपयोग ऊष्मा विनियमक के माध्यम से आग उत्पन्न करने के लिए किया जाता है जो विद्युत् के उत्पादन के लिए प्रयुक्त की जाती है। हमारे देश में विभिन्न स्थानों पर बारह ऐसे नाभिकीय विद्युत् संयंत्र स्थापित किए गए हैं तथा भविष्य में कुछ और संयंत्र स्थापित किए जा सकते हैं।

11.5.2 परमाणु भट्टियाँ (Breeder Reactors)

प्राकृतिक यूरेनियम में इसके विखंडनीय समस्थानिक ^{235}U की बहुत कम मात्रा (0.72%) होती है जिसके कारण इसको इस समस्थानिक (^{235}U) में समृद्धिकृत करना आवश्यक है ताकि इसका उपयोग नाभिकीय रिऐक्टर में ईंधन के रूप में किया जा सके। परमुाण भट्टी ऐसा ही संयंत्र है जिसमें विखंडनीय नाभिकों में उत्पन्न होने वाली मात्रा इसमें खपने वाली मात्रा से कहीं अधिक होती है। उदाहरणस्वरूप, प्राकृतिक रूप में अधिक प्रचुर यूरेनियम समस्थानिक $^{238}_{92}U$ की न्यूट्रॉनों द्वारा बमबारी करने पर निम्नलिखित नाभिकीय तत्वांतरण होता है:

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U \xrightarrow{-\beta^-} ^{239}_{93}Np \xrightarrow{-\beta} ^{239}_{94}Pu$$

उपरोक्त अभिक्रिया के अनुसार परमाणु भट्टी अविखंडनीय यूरेनियम को विखंडनीय $^{239}_{94}Pu$ में परिवर्तित करती है। इसी प्रकार प्राकृतिक अधिक प्रचुर थोरियम समस्थानिक, $^{232}_{90}Th$ का उपयोग विखंडनीय यूरेनियम समस्थानिक, $^{233}_{92}U$ के उत्पादन के लिए किया जा सकता है:

$$^{232}_{90}Th + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{233}_{90}Th \xrightarrow{-\beta^-} ^{233}_{91}Pa \xrightarrow{-\beta^-} ^{233}_{92}U$$

सभी रिऐक्टरों में ऊष्मा विनिमयक क्रोड (Core) से ऊष्मा ग्रहण करते हैं जो जल को भाप में परिवर्तित करने के लिए प्रयुक्त होती है। भाप का उपयोग टर्बो-आल्टर्नेटर (प्रत्यावर्तित्र) चलाने के लिए किया जाता है जिसके फलस्वरूप विद्युत् उत्पन्न होती है। परमाणु भट्टियों में सोडियम तथा पोटैशियम की मिश्र धातु का उपयोग शीतलक के रूप में किया जाता है। द्रव-धातु ऊष्मा विनिमयक में अपनी ऊष्मा जल को दे देती है।

11.6 नाभिकीय संगलन (Nuclear Fusion)

जिस प्रकार भारी नाभिकों के विखंडन के फलस्वरूप द्रव्यमान हानि होती है तथा ऊर्जा की विपुल मात्रा मुक्त होती है उसी प्रकार हल्के नाभिकों के संगलन के फलस्वरूप भी द्रव्यमान की हानि होकर ऊर्जा की काफी अधिक मात्रा मुक्त होती है। उदाहरणस्वरूप, सैद्धांतिक रूप से हाइड्रोजन, ड्यूटीरियम ($^{2}_{1}H$) अथवा ट्रीटियम ($^{3}_{1}H$) से हीलियम निर्मित होने के फलस्वरूप काफी ऊर्जा उत्पन्न हो सकती है। इस प्रकार की कुछ अभिक्रियाओं तथा उनमें से प्रत्येक में मुक्त होने वाली ऊर्जा को नीचे दर्शाया गया है:

संगलन अभिक्रिया	द्रव्यमान	मुक्त ऊर्जा (kJ mol⁻¹)
$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He$	0.026	2.3×10^{9}
$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$	0.018	1.79×10^{9}
$4\,^{1}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + 2\beta^+$	0.029	2.6×10^{9}

विखंडन अभिक्रियाओं की तुलना में संगलन अभिक्रियाओं का लाभ यह है कि उनमें उपोत्पाद के रूप में उच्च रेडियोऐक्टिव न्यूक्लाइडों की बड़ी मात्रा नहीं बनती जिनको सुरक्षित संग्रहित करना एक बड़ी समस्या है। परंतु संगलन अभिक्रियाओं की सक्रियण ऊर्जा काफी उच्च होती हैं, अर्थात् नाभिकों के मध्य प्रतिकर्षण बलों के कारण इन अभिक्रियाओं को उच्च ताप ($> 10^6$ K) पर करना पड़ता है। यह कारण है कि संगलन अभिक्रियाओं को *तापनाभिकीय* (Thermonuclear) अभिक्रियाएँ कहा जाता है। अभी तक संगलन अभिक्रिया केवल इसलिए की जा सकी है कि उच्च ताप उत्पन्न करने के लिए विखंडन बम का उपयोग किया जा सका। हाइड्रोजन अथवा तापनाभिकीय बम का यही सिद्धांत है। परमाणु बम संगलन विस्फोट करता है जो संगलन अभिक्रिया के लिए आवश्यक उच्च ताप उतन्न करता है।

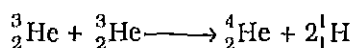
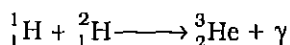
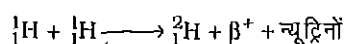
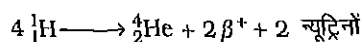
ऐसा समझा जाता है कि सूर्य तथा तारों में 10^7 K से उच्च ताप पर संगलन अभिक्रियाएँ होती हैं तथा सूर्य की ऊर्जा के मुख्य स्रोत के लिए निम्नलिखित अभिक्रियाओं को उत्तरदायी माना जाता है:

$$^{1}_{1}H + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{2}_{1}H + \beta^+ + \text{न्यूट्रिनों}$$

$$^{1}_{1}H + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{3}_{2}He + \gamma$$

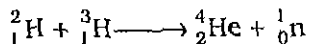
$$^{3}_{2}He + ^{3}_{2}He \longrightarrow ^{4}_{2}He + 2\,^{1}_{1}H$$

अथवा सम्मिलित रूप में,

$$4\,^{1}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + 2\beta^+ + 2\ \text{न्यूट्रिनों}$$

प्लैज्मा (उच्च ताप पर आयनीकृत गैस) में लेजर द्वारा नियंत्रित संगलन अभिक्रियाएँ करने की दिशा में इस समय सघन शोधकार्य हो रहा है परंतु अभी तक इस दिशा में कोई सफलता नहीं मिली है।

उदाहरण 11.9

[illegible]

$$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$$

(ज्ञात द्रव्यमान है : ^{2}H = 2.014; ^{3}H = 3.016; He = 4.003 ; n = 1.009 m_u)

हल

अभिकारकों की ओर का कुल द्रव्यमान

= 2.014 + 3.016 = 5.030 m_u

उत्पादों की ओर का कुल द्रव्यमान

= 4.003 + 1.009 = 5.012

द्रव्यमान हानि = 5.030 − 5.012 = 0.018 m_u

अतः मुक्त ऊर्जा प्रति परमाणु हीलियम

= (0.018 × 931) MeV = 16.76 MeV

नाभिकीय अपशिष्ट निस्तारण–एक गंभीर समस्या

नाभिकीय ऊर्जा संयंत्रों में इस्तेमाल की गई यूरेनियम ईंधन की छड़ें मनुष्य के लिए अत्यन्त घातक वस्तुओं में से एक है। नाभिकीय ऊर्जा संयंत्रों में नाभिकीय विखंडन द्वारा उत्पन्न ऊर्जा का उपयोग जल गरम करने के लिए किया जाता है जो टर्बाइन को घुमाता है जिसके फलस्वरूप बिजली उत्पन्न होती है। प्रत्येक छड़ 14-18 फीट लंबी धातु नालिका होती है, जो यूरेनियम की टिक्कियों से भरी होती है।

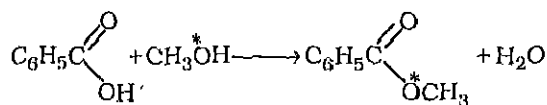
प्रत्येक छड़ संयंत्र में लगभग 18 महीनें तक ऊर्जा उत्पन्न करती है परंतु यह 10,000 वर्षों तक घातक बनी रहती है। यह मांस गला कर कैंसर उत्पन्न करती है तथा गर्भस्थ शिशु में दोष उत्पन्न करती है। नाभिकीय ऊर्जा संयंत्रों में पुरानी ईंधन छड़ों को तरण ताल सदृश कंक्रीट के बड़े कुण्डों में संग्रहित किया जाता है। परंतु संग्रहण की यह प्रक्रिया असीमित समय तक नहीं चल सकती क्योंकि कुछ वर्षों पश्चात् ऊर्जा संयंत्रों में संग्रहित करने के लिए जगह ही नहीं बचेगी। इसके अतिरिक्त जैसे-जैसे नाभिकीय अपशिष्ट का ढेर बढ़ता जाता है, एक और खतरा भी बढ़ता जाता है कि कहीं जमीन में से "उष्ण" जल का रिसाव होकर पृथ्वी की सतह के नीचे स्थित जल तक न पहुँच जाए। नाभिकीय अपशिष्ट को छोटे स्तर पर लेड (Pb) के मोटे डिब्बों में बंद कर जमीन के नीचे गाड़ कर निस्तारित किया जाता है। परंतु नाभिकीय अपशिष्ट का उचित निस्तारण उन देशों के लिए एक गंभीर समस्या है जो अपनी बिजली की आवश्यकता को पूरी करने के लिए मुख्य रूप से नाभिकीय ऊर्जा संयंत्रों पर निर्भर हैं। विश्व में लगभग चार सौ नाभिकीय ऊर्जा संयंत्र हैं जो विश्व की कुल बिजली का लगभग 17 प्रतिशत उत्पन्न करते हैं। केवल संयुक्त राज्य अमेरिका में ही 131 ऊर्जा संयंत्र हैं जो देश की बिजली की 20 प्रतिशत मात्रा उत्पन्न करते हैं। विश्व में प्रतिवर्ष लगभग 2000 टन नाभिकीय अपशिष्ट उत्पन्न हो रहा है जिसका उचित निस्तारण वास्तव में एक गंभीर समस्या है।

11.7 रेडिऐक्टिवता तथा रेडियोसमस्थानिकों के उपयोग

रेडियोसमस्थानिकों के विभिन्न क्षेत्रों, जैसे, औशध, रसायन विज्ञान, जीव विज्ञान, पुरात्व विज्ञान, कृषि, उद्योग तथा अभियांत्रिकी में अनेक उपयोग हैं। इस खंड में रेडियोसमस्थानिकाकें के कुछ प्रमुख उपयोगों का वर्णन किया जाएगा।

11.7.1 अनुरेखक (Tracers)

किसी अभिक्रिया-तंत्र में उचित रेडियोसमस्थानिक को सम्मिलित कर अभिक्रिया का पथ ज्ञात किया जा सकता है। रेडियोसमस्थानिक का ऐसा प्रतिमान *अनुरेखक* कहलाता है। रासायनिक दृष्टि से किसी तत्व के सभी समस्थानिक समान व्यवहार दर्शाते हैं, अतः किसी अभिक्रिया में रेडियोसमस्थानिक का पथ उस अभिक्रिया के वास्तविक पथ को दर्शाता है। उदाहरणस्वरूप ऐस्टीकरण के पथ पर विचार करते हैं:

$$C_6H_5C(=O)OH + CH_3\overset{*}{O}H \longrightarrow C_6H_5C(=O)\overset{*}{O}CH_3 + H_2O$$

ऐस्टर में चिह्नित ऑक्सीजन ऐल्कोहॉल से आती है अथवा अम्ल से ? मेथानॉल के ऑक्सीजन को ^{18}O द्वारा चिह्नित कर उसके ऐस्टरिकरण में उपयोग कर सिद्ध किया जा सकता है कि चिह्नित ऑक्सीजन ऐल्कोहॉल अणु से आती है न कि अम्ल से, क्योंकि मुख्य रूप से ऐस्टर ^{18}O द्वारा समृद्धित होता है। अनुरेखकों के उपयोग द्वारा अन्य कई रासायनिक अभिक्रियाओं की क्रियाविधि निश्चित की गई हैं। चिह्नित यौगिकों में ^{14}C रेडियोऐक्टिव अनुरेखक का उपयोग सर्वविदित है। चिह्नित यौगिकों के उपयोग द्वारा रासायनिक साम्यों की गतिशील प्रकृति को सिद्ध किया जा सका है।

11.7.2 सक्रियण विश्लेषण (Activation Analysis)

नाभिक द्वारा न्यूट्रॉन के अवशोषण के फलस्वरूप एक "सक्रियक" अथवा ऊर्जा-प्रचुर स्पीशीज निर्मित होती है जिसका एक विशिष्ट प्रक्रिया द्वारा क्षय होता है। यह

प्रक्रिया संबंधित नाभिक के लिए अभिलाक्षणिक होती है। तत्वों के विभिन्न समस्थानिकों की न्यूट्रॉन अवशोषित करने की क्षमता भिन्न होती है। नाभिकों के मिश्रण को न्यूट्रॉनों द्वारा संतृप्ति सीमा तक विकिरित कर कुछ तत्वों को चयनित रूप से सक्रियित किया जा सकता है जिसकी सहायता से उनकी उपस्थिति निश्चित की जा सकती है तथा प्रेरित रेडियाऐक्टिवता की तीव्रता को माप कर उनकी सान्द्रता भी ज्ञात की जा सकती है। न्यूट्रॉन सक्रियण विश्लेषण की सग्रहिता विकिरण के लिए प्राप्य न्यूट्रॉन फ्लक्स, न्यूट्रॉन अवशोषण के लिए नाभिक की उपलबधता तथा क्षय प्रक्रिया की ऊर्जा पर निर्भर होती है। यह विधि सूक्ष्म मात्रा में उपस्थित तत्वों के निर्धारण के लिए अत्यधिक उपयोगी है। उदाहरणतः सक्रियण विश्लेषण द्वारा कॉपर अथवा टंगस्टन की पहचान 10^{-40} g तक की सूक्ष्म मात्रा में उपस्थित होने पर भी संभव है।

11.7.3 खनिजों तथा चट्टानों की आयु (Age of Minerals and Rocks)

खनिजों तथा चट्टानों का आयु-निर्धारण भूगर्भीय अध्ययनों का महत्त्वपूर्ण भाग है। इसके लिए या तो रेडियोऐक्टिव क्षय प्रक्रिया में निर्मित स्पीशीज का निर्धारण किया जाता है अथवा क्षय होने वाले समस्थानिक की अवशिष्ट ऐक्टिविटी का निर्धारण करते हैं।

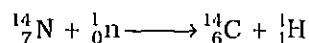
पहली विधि को हीलियम कालनिर्धारण द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है। यूरेनियम खनिज में उपस्थित हीलियम निश्चित रूप से α-कणों से बनती है। अपने क्षय-उत्पादों के साथ साम्यावस्था में उपस्थित 1 ग्राम यूरेनियम प्रति वर्ष लगभग 10^{-7} g हीलियम उत्पन्न करता है। अतः किसी खनिज में हीलियम तथा यूरेनियम की मात्रा ज्ञात होने पर खनिज की आयु निर्धारित की जा सकती है। इसको स्पष्ट करने के लए किसी ऐसे शैल पर विचार करते हैं जिसमें $^{238}_{92}U$ उपस्थित है जिसकी अर्ध-आयु 4.5×10^9 वर्ष होती है। हम देख चुके हैं कि यूरेनियम क्षय श्रेणी में $^{238}_{92}U$ कई क्षय पदों के पश्चात् अंतिम उत्पाद के रूप में $^{206}_{82}Pb$ बनाता है। यह मानते हुए कि शैल में प्रारंभ में लेड उपस्थित नहीं था, $^{238}_{92}U$ तथा $^{206}_{82}Pb$ का अनुपात ज्ञात कर निम्नलिखित समीकरण की सहायता से शैल की आयु निर्धारित की जा सकती है:

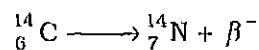
$$N_t = N_0 e^{-kt}$$

जबकि N_0 तथा N_t यूरेनियम की क्रमशः प्रारंभिक ($t = 0$) तथा वर्तमान (समय t) में मात्राएँ हैं तथा k क्षय-नियतांक है। मान लीजिए कि यूरेनियम तथा लेड का मोलर अनुपात 1 : 1 है, इसका अर्थ यह हुआ कि प्रारंभ में उपस्थित यूरेनियम का आधा भाग क्षयित होकर अंत में लेड में परिवर्तित हो जाता है। उस दशा में शैल की आयु $^{238}_{92}U$ की अर्ध-आयु (अर्थात् 4.5×10^9 वर्ष) के तुल्य होगी। अधिकतर शैलों में लेड/यूरेनियम का मोलर अनुपात इकाई से कम होता है जो यह प्रकट करता है कि शैलों की आयु $^{238}_{92}U$ की अर्ध–आयु से कम हो सकती है।

11.7.4 रेडियोकार्बन कालनिर्धारण (Radiocarbon Dating)

रेडियोकार्बन ($^{14}_{6}C$) द्वारा ऐतिहासिक लकड़ी की वस्तुओं का कालनिर्धारण इस तथ्य पर आधारित है कि कॉस्मिक किरण तीव्रता (जिसके कारण $^{14}_{6}C$ का उत्पादन होता है) हजारो वर्षों से स्थिर है। ऊपरी वायुमंडल में ^{14}C का उत्पादन ^{14}N कॉस्मिक विकिरण की क्रिया के फलस्वरूप होता है:

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

इस प्रकार उत्पन्न ^{14}C अंततः कार्बनडाइऑक्साइड में परिवर्तित हो जाता है जो पौधों तथा वृक्षों में प्रकाश-संश्लेषण की प्रक्रिया द्वारा प्रवेश करती है तथा जब प्राणी वनस्पति खाते हैं तो यह $^{14}_{6}C$ उनमें पहुँच जाता है। प्राकृतिक वनस्पति-प्राणी चक्र के कारण एक सम्यावस्था स्थापित हो जाती है तथा समस्त जैव द्रव्य (living matter) में ^{14}C की उतनी ही लघु मात्रा उपस्थित रहती है जितनी वायुमंडल में। वनस्पति अथवा प्राणी की मृत्यु होने पर इसके द्वारा ^{14}C का क्षय होने के कारण इसका स्तर गिरने लगता है। ^{14}C का क्षय निम्नलिखित प्रकार के होता है:

$$^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + \beta^-$$

^{14}C की अर्ध-आयु ($t_{1/2}$) 5770 वर्ष है। मृत द्रव में β^- क्रियाशीलता की तुलना जीवित द्रव्य में ^{14}C के स्तर के साथ करने पर यह ज्ञात किया जा सकता है कि मृत द्रव्य कितने समय से जीवन-चक्र रो पृथक है। परंतु यह विधि ^{14}C की अर्ध-आयु से दुगुना या तीन-गुणे समय से अधिक बीतने पर

अविश्वसनीय हो जाती है। जैव द्रव्य में ^{14}C व ^{12}C का अनुपात $1 : 10^{12}$ होता है।

उदाहरण 11.10

[illegible] g [illegible] 15.3 काउंट प्रति मिनट है। परंतु मिस्री ममी के काष्ठ से लिए गए 1g कार्बन की सक्रियता उन्हीं अवस्थाओं में 9.4 काउंट प्रति मिनट है। ममी के ताबूत की लकड़ी कितनी पुरानी है ? ($t_{1/2}$ का ^{14}C = 5770 वर्ष)।

हल

$k = 0.693 / t_{1/2} = 0.693 / 5770$
$= 1.20 \times 10^{-4}$ वर्ष$^{-1}$
$\log N_0 / N_t = kt / 2.303$

$1.2 \times 10^{-4} \times t / 2.303 = \log N_0 / N_t$
$= \log 15.3/9.4$
अतः $t = 2.303 / 1.20 \times 10^{-4} \log 15.3 / 9.4$
$= 3920$ वर्ष

11.7.5 चिकित्सा एवं अन्य क्षेत्रों में उपयोग

कई रेडियो–समस्थानिकों का उपयोग चिकित्सा-निदान अथवा उपचार के लिए किया जाता है। उदाहरणस्वरूप, $^{32}_{15}P$ का उपयोग ल्यूकीमिया में आराम के लिए, $^{132}_{53}I$ का उपयोग गलगंड (ग्वाईटर) तथा कैंसर के उपचार के लिए तथा $^{60}_{27}Co$ का उपयोग अर्बुद (ट्यूमर) तथा कैंसर के उपचार के लिए किया जाता है। कैंसर के उपचार के लिए रेडियम का उपयोग सर्वविदित है। उद्योगों में रेडियो-समस्थानिकों के उपयोगों में स्थूल प्रवाह का मापन, मिश्रणीय क्षमता तथा रिसाव की पहचान करना है।

सारांश

कुछ प्राकृतिक रूप में उपलब्ध तत्व विकिरण उत्सर्जित करते हैं। इन तत्वों को *रेडियोऐक्टिव* कहते हैं तथा यह प्रक्रिया *रेडियोऐक्टिविटी* कहलाती है। रेडियोऐक्टिव तत्वों से तीन प्रकार के विकिरण उत्सर्जित होते हैं। ये क्रमशः **एल्फा, बीटा** तथा **गामा** किरण कहलाते हैं। ऐल्फा (α) किरण हीलियम नाभिक हैं, बीटा (β^-) किरण नाभिकीय स्रोत के इलेक्ट्रॉन हैं जबकि गामा (γ) किरण विद्युत-चुंबकीय विकिरण हैं। एक ऐल्फा उत्सर्जन के फलस्वरूप परमाणु संख्या में 2 तथा द्रव्यमान संख्या में 4 की कमी हो जाती है। जबकि एक β^- उत्सर्जन के फलस्वरूप परमाणु संख्या में एक की वृद्धि हो जाती है परंतु द्रव्यमान संख्या अपरिवर्तित रहती है। γ किरणों के उत्सर्जन के कारण न तो परमाणु संख्या में और न ही द्रव्यमान संख्या में परिवर्तन होता है।

तीन प्राकृतिक क्षय श्रेणियाँ हैं जिनके अनुसार भारी नाभिक कई α तथा / अथवा β^- कणों के उत्सर्जनों द्वारा क्षयित होकर लेड का स्थायी समस्थानिक बनाते हैं। तीन श्रेणियाँ ^{232}Th, ^{238}U, तथा ^{235}U से प्रारंभ होकर क्रमशः ^{208}Pb, ^{206}Pb, तथा ^{207}Pb पर समाप्त होती हैं। चौथी श्रेणी कृत्रिम है जो ^{237}Np से प्रारंभ होकर ^{209}Bi पर समाप्त होती है। चार क्षय श्रेणियों में इस आधार पर विभेद किया जाता है कि क्या द्रव्यमान संख्या पूर्ण रूप से 4 द्वारा विभाज्य है अथवा 4 द्वारा विभाजित करने पर 1, 2 अथवा 3 शेष रहता है।

किसी विशिष्ट रेडियोऐक्टिव क्षय प्रक्रिया में एक लघु समय में क्षयित होने वाले नाभिकों की संख्या उपस्थित संख्या के समानुपाती होती है परंतु परमाणु के चारों ओर की भौतिक तथा रासायनिक अवस्थाओं से निरपेक्ष रहती हैं। ये क्षय प्रक्रियाएँ प्रथम कोटि गतिकी का पालन करती हैं। नाभिकों की मूल संख्या से घट कर आधी संख्या होने के लिए लगा समय न्यूक्लाइड की अर्ध-आयु कहलाती है। किसी अस्थायी नाभिक की अर्ध-आयु इसके अभिलाक्षणिक गुणों में से एक है।

नाभिकीय परिवर्तन, नाभिकों की तीव्र गतिशील कणों जैसे, न्यूट्रॉन, ड्यूट्रॉन तथा प्रोटॉनों द्वारा बमबारी से भी संपन्न किए जा सकते हैं। प्राकृतिक रेडियोऐक्टिवता तथा इस प्रकार की बमबारी द्वारा संपन्न नाभिक परिवर्तन में मूल रूप में कोई अंतर नहीं है। इन सभी परिवर्तनों में परमाणु संख्या तथा द्रव्यमान संख्या का संरक्षण होता है। कृत्रिम रेडियोऐक्टिव समस्थानिक के उत्पादन के लिए एक विशेष रूप से महत्त्वपूर्ण प्रक्रिया (n, γ) अभिक्रिया है जिसका उपयोग नवीन तत्वों के संश्लेषण के लिए किया गया है। कई भारी नाभिकों को दो मध्यम आकार के खंडों तथा कुछ

न्यूट्रॉनों में विभक्त होने के लिए प्रेरित किया जा सकता है। यह प्रक्रिया *नाभिकीय विखंडन* कहलाती है। किसी विखंडन अभिक्रिया में द्रव्यमान की हानि होती है तथा विपुल ऊर्जा मुक्त होती है। नाभिकीय विखंडन द्वारा नियंत्रित रूप में ऊर्जा के उत्पादन के लिए कई प्रकार की रिऐक्टर प्रयुक्त किए जाते हैं। अतः ऊर्जा का उपयोग शांतिपूर्ण कार्यों के लिए संभव है।

जिस प्रकार भारी नाभिकों के विखंडन के फलस्वरूप विपुल ऊर्जा मुक्त होती है, इसी प्रकार हल्के नाभिकों के संगलन के फलस्वरूप भी द्रव्यमान हानि होती है तथा ऊर्जा की काफी मात्रा मुक्त होती है। परंतु संगलन अभिक्रियाओं को प्रारंभ करने के लिए अत्यधिक उच्च ताप आवश्यक होता है। यह कारण है कि संगलन अभिक्रियाएं *ताप-नाभिकीय* अभिक्रियाएँ भी कहलाती हैं।

रेडियो-समस्थानिकों के विभिन्न क्षेत्रों में कई उपयोग है। इनमें से कुछ प्रमुख अनुरेखक के रूप में उपयोग, विश्लेषणिक उपयोग, कालनिर्धारण में उपयोग तथा चिकित्सा के क्षेत्र में उपयोग हैं।

अभ्यास

11.1 निम्नलिखित शब्दों से आप क्या समझते हैं, स्पष्ट कीजिए : द्रव्यमान संख्या, न्यूक्लिऑन तथा न्यूक्लाइड।

11.2 रेडियोऐक्टिव नाभिकों द्वारा उत्सर्जित विकिरणों के गुणों का वर्णन कीजिए।

11.3 प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए : (i) α उत्सर्जन (ii) β^- उत्सर्जन तथा (iii) K- प्रग्रहण। इन नाभिकीय परिवर्तनों की समीकरण लिखिए।

11.4 समूह प्रतिस्थापन नियम क्या है ? समूह 1 का एक तत्व β^- उत्सर्जन द्वारा क्षयित होता है। दुहिता तत्व का संबंध आवर्त सारणी के किस समूह से होगा ?

11.5 $^{232}_{90}Th$ के $^{208}_{82}Pb$ में परिवर्तन के फलस्वरूप कितने α तथा β^- कण उत्सर्जित होंगे ?

11.6 निम्नलिखित रेडियोऐक्टिव क्षय के लिए नाभिकीय अभिक्रियाएँ लिखिए:

(क) $^{238}_{92}U$ का α-क्षय होता है।

(ख) $^{234}_{91}Pa$ का β^- - क्षय होता है।

(ग) $^{22}_{11}Na$ का β^+ - क्षय होता है।

11.7 रेडियोऐक्टिव क्षय श्रेणियों में किस प्रकार विभेद किया जाता है ? कौन सी क्षय श्रेणी प्राकृतिक न होकर कृत्रिम है ?

11.8 तत्वों के कृत्रिम तत्वांतरण के लिए किस प्रकार के मूलकण प्रयुक्त किए जाते हैं ? उनकी क्षमता पर प्रकाश डालिए।

11.9 नाभिक बंधन ऊर्जा का क्या अर्थ है ? Li समस्थानिक की प्रति न्यूक्लिऑन बंधन ऊर्जा की गणना कीजिए जहाँ कि उसका समस्थानिक द्रव्यमान 7.016 m_u है। न्यूट्रॉन तथा प्रोटॉन के द्रव्यमान क्रमशः 1.008665 m_u तथा 1.007277m_u तथा इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान = 0.000548 m_u हैं।

11.10 ^{16}O का परमाणु द्रव्यमान 15.995 mu है जबकि प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन के द्रव्यमान क्रमशः 1.0073 m_u तथा 1.0087m_u हैं। इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान = 0.000548 m_u है। ऑक्सीजन नाभिक की बंधन ऊर्जा की गणना जूल में कीजिए।

11.11 रूबिडियम का समस्थानिक संघटन इस प्रकार है: ^{85}Rb - 72 प्रतिशत तथा ^{87}Rb - 28 प्रतिशत। ^{87}Rb दुर्बल रूप से रेडियोऐक्टिव है तथा इसका β^-- उत्सर्जन द्वारा क्षय होता है जिसका क्षय नियतांक 1.1×10^{-11} प्रति वर्ष है। पॉलूसाइट खनिज के एक नमूने में 450 mg Rb तथा 0.72 mg ^{87}Sr है। पॉलूसाइट खनिज की आयु की गणना कीजिए। यह भी बताइए कि इसके लिए क्या कल्पना की।

11.12 $^{2}_{1}H$ तथा $^{4}_{2}He$ के समस्थानिक द्रव्यमान क्रमशः 2.0141 तथा 4.0026 m_u हैं तथा प्रकाश की निर्वात में गति 2.998×10^{8} mol^{-1} है। दो मोल $^{2}_{1}H$ के संगलित होकर एक मोल $^{4}_{2}He$ निर्मित करने के फलस्वरूप मुक्त ऊर्जा की गणना (जूल में) कीजिए।

11.13 रेडियोऐक्टिव समस्थानिक $^{60}_{27}Co$, जो अब कैंसर के उपचार के लिए रेडियम के स्थान पर प्रयुक्त होता है, (n, p) अथवा (n, γ) अभिक्रिया द्वारा संश्लेषित किया जा सकता है। प्रत्येक अभिक्रिया के लिए उपयुक्त लक्ष्य (target) नाभिक दर्शाइए।' यदि $^{60}_{27}Co$ की अर्ध-आयु 7 वर्ष हो तो इसके क्षय नियतांक की गणना s^{-1} में कीजिए।

11.14 पुरातत्व स्रोत की काष्ठ का एक टुकड़ा ^{14}C की जो ऐक्टिविटी प्रदर्शित करता है वह वर्तमान में नए काष्ठ द्वारा प्रदर्शित ऐक्टिविटी की केवल 60% है। पुरातत्व स्रोत के काष्ठ की आयु ज्ञात कीजिए ($t_{1/2}$ ^{14}C = 5770 वर्ष)।

11.15 नाभिकीय विखंडन अभिक्रिया क्या है ? परमाणु बम तथा बिजली उत्पादन के लिए प्रयुक्त नाभिकीय रिऐक्टर के सिद्धांत स्पष्ट कीजिए।

11.16 विखंडनीय समस्थानिक से आप क्या समझते हैं? कृत्रिम रूप से इन समस्थानिकों का उत्पादन किस प्रकार किया जाता है ? एक उदाहरण दीजिए।

11.17 $^{235}_{92}U$ की न्यूट्रॉन-प्रेरित विखंडन अभिक्रिया में एक उत्पाद $^{95}_{37}Rb$ है। इसमें एक अन्य न्यूक्लाइड तथा तीन न्यूट्रॉन भी उत्पन्न होते हैं। दूसरे न्यूक्लाइड की पहचान कीजिए।

11.18 निम्नलिखित का सिद्धांत स्पष्ट कीजिए :

(क) सक्रियण विश्लेषण (ख) परमाणु भट्टी

11.19 निम्नलिखित में रेडियो समस्थानिकों के प्रमुख उपयोगों का वर्णन कीजिए :

(क) अभिक्रिया क्रियाविधि का अध्ययन (ख) चिकित्सीय विज्ञान

11.20 निम्नलिखित नाभिकीय अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए:

(क) $^{96}_{42}Mo$ (.....,n) $^{97}_{43}Tc$ (ख) ..... (α, 2n) $^{211}_{85}At$

(ग) $^{55}_{25}Mn$ (n,γ) ... (घ) $^{246}_{96}Cm + ^{12}_{6}C \longrightarrow .... + 4\,^{1}_{0}n$

(च) $^{27}_{13}Al$ (α,n) .... (छ) $^{238}_{92}U$ (α, β⁻) .....

11.21 निम्नलिखित नाभिकीय प्रक्रियाओं की समीकरण पूर्ण कीजिए:

(क) $^{35}_{17}Cl + ^{1}_{0}n \longrightarrow .... + ^{4}_{2}He$

(ख) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow .... + ^{137}_{54}Xe + 2\,^{1}_{0}n$

(ग) $^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}He \longrightarrow .... + ^{1}_{0}n$

(घ) .... (n,p) $^{35}_{16}S$

(च) $^{239}_{94}Pu$ (α, β^-) ....

11.22 किसी नमूने में ^{140}La के द्रव्यमान की गणना कीजिए जिसकी ऐक्टिविटी 3.7×10^{10} Bq है (1 बेकेरल, Bq = 1 विघटन प्रति सेकंड)। यह दिया गया है कि इसकी अर्ध-आयु ($t_{1/2}$) 40 घंटे है। [संकेत: द्रव्यमान = $3.7 \times 10^{10} \times 40 \times 60 \times 60 \times 140/(N_A + \ln 2)$]।

11.23 ^{12}C, ^{14}N, ^{16}O की प्रति न्यूक्लिऑन बंधन ऊर्जा की गणना कीजिए तथा उनके आपेक्षिक परिमाणों को समझाइए। प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन के द्रव्यमान क्रमशः 1.0078 तथा $1.0087 m_u$ है ($1 m_u$ = 931 MeV)।

11.24 एक नई लकड़ी से उत्पन्न CO_2 के एक नमूने की β⁻ऐक्टिविटी की दर 25.5 काउंट प्रति मिनट (c.p.m.) पाई गई जबकि उन्हीं अवस्थाओं में लकड़ी से प्राप्त CO_2 के समान द्रव्यमान की दर 20.5 c.p.m. है। ^{14}C का $t_{1/2}$ 5770 वर्ष मान कर इसकी आयु 50 वर्ष की निकटता तक ज्ञात कीजिए। समान द्रव्यमान के CO_2 के एक ऐसे नमूने की काउंट दर क्या होगी जो 4000 वर्ष पुरानी लकड़ी से प्राप्त किया गया हो ?

11.25 प्रकृति में ^{14}C किस प्रकार उत्पन्न होता है तथा उसके पश्चात् इसका क्या होता है ? ईंधन प्रक्रियाओं की समीकरण दीजिए।

11.26 *अनुरेखक* से आप क्या समझते हैं ? ऐसे किसी अनुरेखक का उदाहरण दीजिए जिसका उपयोग किसी रासायनिक अभिक्रिया की क्रियाविधि ज्ञात करने के लिए किया जाता है।

11.27 संश्लेषित तत्व क्या है ? दो संश्लेषित तत्वों के नाम बताइए तथा उनके संश्लेषण की नाभिकीय समीकरण लिखिए।

11.28 ताप-नाभिकीय अभिक्रियाएँ क्या हैं तथा उनको यह नाम क्यों दिया गया ? ये अभिक्रियाएँ शांतिपूर्ण कार्यों के लिए उपयोगी क्यों नहीं हैं ?

11.29 परमाणु बम के सिद्धांत को स्पष्ट कीजिए। क्रांतिक द्रव्यमान का क्या अर्थ है ? ${}^{235}_{92}U$ का क्रांतिक द्रव्यमान क्या है ?

एकक 12

त्रिविम रसायन
(STEREOCHEMISTRY)

"आण्विक असममिति जीवन की क्रियाविधियों में से एक है।"

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप :

- कुछ मूल त्रिविम रासायनिक सिद्धांतों, पदों और संकेतों को समझ सकेंगे।
- ध्रुवण घूर्णकता और आण्विक असममिति के बारे में जान पाएँगे।
- ऐनैन्टिओमरों, डाइस्टीरियोआइसोमरों और *मेसो* यौगिकों का अर्थ समझ सकेंगे।
- रेसिमिक मिश्रण और विभेदन के बारे में सीखेंगे।
- रासायनिक और जैव प्रक्रियाओं में किरेलिटी के महत्त्व को समझ सकेंगे।

कार्बनिक यौगिकों में समावयवता की संकल्पना से आप कक्षा XI में परिचित हो चुके हैं। एक समान परमाणुओं से बनी अणुओं की भिन्न संरचनात्मक व्यवस्थाओं को समावयव (Isomers) कहते हैं। इस पद का प्रयोग बर्ज़ेलियस ने सन् 1830 में किया था और इसकी उत्पत्ति, ग्रीक शब्दों *आइसोस (Isos)* जिसका अर्थ *समान* और *मीरोस (Meros)* जिसका अर्थ *भाग* है, से हुई है। *त्रिविम समावयव वे अणु होते हैं जिनमें अणुओं में समान परमाणु बंध होते हैं परंतु परमाणुओं अथवा समूहों की त्रिविम में भिन्न स्थिति होती है* अर्थात् त्रिविम समावयवों में परमाणु एक-दूसरे से एक ही प्रकार जुड़े होते हैं परंतु वे एक-दूसरे से विभिन्न परमाणुओं के भिन्न आपेक्षिक विन्यास के कारण भिन्न होते हैं। *त्रिविम रसायन* अणुओं में परमाणुओं की त्रिविमीय व्यवस्थाओं, अर्थात् किसी अणु में विभिन्न परमाणु अथवा परमाणुओं के समूह एक-दूसरे की अपेक्षा किस प्रकार व्यवस्थित हैं, का अध्ययन होता है।

त्रिविम समावयव दो प्रकार के होते हैं : कॉन्फ़ॉर्मेशनी (Conformational) और विन्यासी (Configurational) समावयव। कॉन्फ़ॉर्मेशन समावयव (कक्षा XI, एकक 15) सिग्मा आबंधों पर घूर्णन के कारण प्राप्त किसी अणु में कुछ परमाणुओं की त्रिविम में भिन्न आपेक्षिक स्थिति के कारण एक-दूसरे से भिन्न होते हैं। इन समावयवों को एक-दूसरे में परिवर्तित करने के लिए सहसंयोजी आबंधों को तोड़ना और फिर से बनाना आवश्यक नहीं होता। दूसरी ओर, विन्यासी समावयव अणु में निश्चित प्रकारों की दृढ़ता के कारण होते हैं और इन समावयवों को केवल सहसंयोजी आबंधों को तोड़कर और उन्हें फिर से बनाकर एक-दूसरे में परिवर्तित किया जा सकता है न कि सिग्मा आबंधों के घूर्णन द्वारा।

विन्यासी समावयव दो प्रकार के होते हैं : ज्यामितीय और प्रकाशिक। आप ज्यामितीय समावयवों (सिस-ट्रांस अथवा *E*, *Z* समावयव) से पहले ही परिचित हो चुके हैं और इस एकक में आप प्रकाशिक समावयवता के बारे में पढ़ेंगे।

12.1 समतल-ध्रुवित प्रकाश और ध्रुवण घूर्णकता

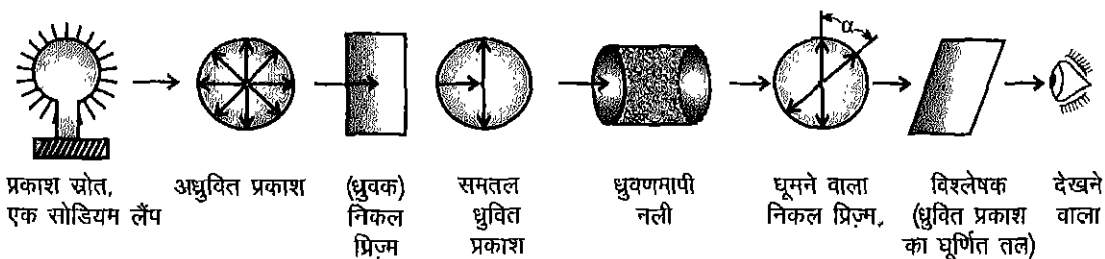
आप यह जानते होंगे कि सामान्य प्रकाश को विद्युत्-चुंबकीय तरंग के रूप में माना जा सकता है जिसमें संचरण के पथ के लंबवत् सभी दिशाओं में दोलन हो रहे होते हैं। कुछ परिस्थितियों में प्रकाश के इन सभी दोलनों को एक ही तल में व्यवस्थित किया जा सकता है और ऐसे प्रकाश को *समतल-ध्रुवित प्रकाश* (plane-polarised light) कहते हैं। सामान्य प्रकाश को निकल प्रिज़्म (Nicol prism) से गुजारकर समतल-ध्रुवित प्रकाश प्राप्त किया जा सकता है। निकल प्रिज़्म कैल्साइट (calcite) का बना होता है जो कि कैल्सियम कार्बोनेट का एक विशेष क्रिस्टलीय रूप होता है।

जब समतल ध्रुवित प्रकाश को कुछ यौगिकों के विलयन से गुज़ारा जाता है, तो वे समतल-ध्रुवित प्रकाश के घूर्णन-तल का एक विशेष तरीके से घूर्णन कर देते हैं। इन यौगिकों को ध्रुवण-घूर्णक (optically active) यौगिक कहते हैं। समतल-ध्रुवित प्रकाश के घूर्णन-तल का जिस कोण से घूर्णन होता है, उसे एक उपकरण जिसे ध्रुवणमापी (polarimeter) कहते हैं, के द्वारा मापा जा सकता है। ध्रुवणमापी का व्यवस्थात्मक आरेख चित्र 12.1 में दिखाया गया है। सोडियम लैंप द्वारा उत्सर्जित अध्रुवित प्रकाश (सोडियम D रेखा 58.9 nm) ध्रुवक (polariser) में से गुज़रता है। इस समतल ध्रुवित प्रकाश के घूर्णन तल का, ध्रुवणमापी नली जिसमें ध्रुवण घूर्णक प्रतिदर्श रखा होता है, में से गुजरने के बाद, घूर्णन हो जाता है। एक दूसरे ध्रुवक जिसे प्रतिदर्श के बाद रखा जाता है, के कुछ कोण घूर्णन द्वारा, प्रतिदर्श द्वारा समतल ध्रुवित प्रकाश के तल के घूर्णन को निरसित किया जाता है।

यदि पदार्थ प्रकाश को दाईं ओर अर्थात् दक्षिणावर्त दिशा में घूर्णित करता है, तो उसे *दक्षिण ध्रुवण-घूर्णक* (dextrorotatory) (ग्रीक में दाईं ओर घुमाने वाला) अथवा *d*- रूप कहा जाता है और उसे घूर्णन कोण के मान से पहले धन (+) चिह्न लगाकर दर्शाया जाता है। यदि प्रकाश का घूर्णन बाईं ओर होता है अर्थात् वामावर्त दिशा में होता है तो उस पदार्थ को *वाम ध्रुवण-घूर्णक (laevorotatory)* (ग्रीक में दाईं ओर घुमाने वाला) अथवा *l*- रूप कहा जाता है और इसे घूर्णन कोण के मान से पहले ऋण (–) चिह्न लगाकर दर्शाया जाता है। आजकल दक्षिणावर्त और वामावर्त घूर्णन को क्रमशः (+) अथवा (–) चिह्नों द्वारा दर्शाया जाता है, न कि *d* और *l* द्वारा।

किसी पदार्थ का प्रयोग द्वारा निर्धारित घूर्णन कोण (ध्रुवण घूर्णन जिसे α_{obs} से दिखाया जाता है) प्रकाश की तरंगदैर्ध्य और प्रकाश पुंज के पथ में ध्रुवण घूर्णक अणुओं की संख्या (जो प्रतिदर्श की सांद्रता और प्रतिदर्श नली की लंबाई पर निर्भर करती है), पर निर्भर करता है। α_{obs} को प्रभावित करने वाले अन्य कारक प्रयुक्त विलायक और तापमान (जिस पर मापन किया गया है) हैं। किसी ध्रुवण घूर्णक यौगिक का ध्रुवण घूर्णन *विशिष्ट घूर्णन (specific rotation)*, $[\alpha]$ के पदों में व्यक्त किया जाता है।

$$[\alpha] = \frac{\text{प्रेक्षित घूर्णन } (\alpha_{obs})}{\text{नली की लंबाई(dm)} \times \text{विलयन की सांद्रता}(g\,mL^{-1})}$$

$[\alpha]$ को व्यक्त करने में, प्रयुक्त प्रकाश की तरंगदैर्ध्य को पादांक और ताप को (डिग्री सेल्सियस में) घातांक के रूप में लिखा जाता है। प्रयुक्त विलायक और उसकी सांद्रता लिखने का भी प्रचलन है। अतः $[\alpha]_D^{25} = -2.25°$ (c. 0.50 एथानॉल) का अर्थ है कि α को 25°C पर सोडियम D रेखा के प्रयोग द्वारा मापा गया जबकि प्रतिदर्श की एथानॉल में सांद्रता (c) 0.50 gmL^{-1} थी।

चित्र 12.1 ध्रुवण घूर्णकता का मापन दर्शाते हुए ध्रुवणमापी का व्यवस्थात्मक निरूपण

12.2 आण्विक असममिति, किरेलिटी और ऐनैन्टिओमर

आधुनिक त्रिविम रसायन की नींव सन् 1848 में लुई पास्तेर द्वारा रखी गई जब उन्होंने देखा कि दर्पण प्रतिबिंब-रूपी क्रिस्टल पाए जाते हैं। उन्होंने प्रदर्शित किया कि इन दोनों प्रकार के क्रिस्टलों के समान सांद्रता वाले विलयन ध्रुवण घूर्णन दर्शाते हैं जो परिमाण में एक-दूसरे के बराबर होते हैं परंतु उनकी दिशा विपरीत होती है। पास्तेर का मानना था कि ध्रुवण घूर्णकता में यह अंतर इन दोनों प्रकार के क्रिस्टलों में परमाणुओं की त्रिविमीय व्यवस्था से संबंधित है। सन् 1874 में, जे. वांट हॉफ (J. Van't Hoff) और सी. ले बैल (C. Le Bel) ने स्वतंत्र रूप से यह प्रस्तावित किया कि कार्बन की सभी चार संयोजकताएँ सम चतुष्फलक (regular tetrahedron) के चार कोनों की ओर निर्दिष्ट होती हैं और यदि ऐसे कार्बन पर चार भिन्न प्रतिस्थापी संलग्न हो तो प्राप्त अणु में सममिति नहीं होगी। ऐसे अणु को *असममित अणु* (asymmetric molecule) कहा जाता है और अणु की असममिति ही कार्बनिक यौगिकों की ध्रुवण घूर्णकता के लिए उत्तरदायी होती है।

चित्र 12.2 अध्यारोपित न हो सकने वाले दाएँ और बाएँ हाथ

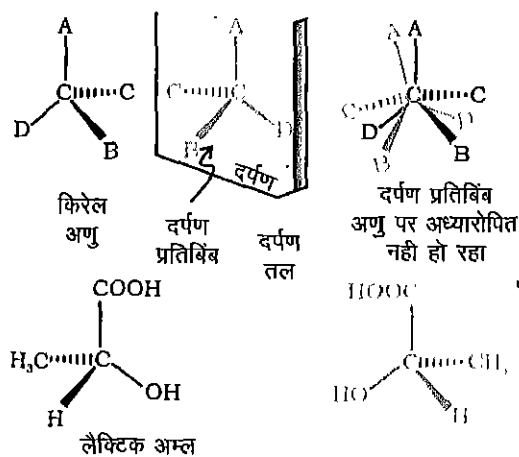
कई दैनिक प्रयोग में आने वाली वस्तुओं में भी सममिति और असममिति प्रदर्शित होती है। एक गोला, घन, कोन (cone) और चतुष्फलक अपने प्रतिबिंब के समान होते हैं और इसलिए उन्हें उनके दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित किया जा सकता है। ऐसी वस्तुएँ जिन्हें उनके प्रतिबिंब पर अध्यारोपित किया जा सकता है, *सममित वस्तुएँ* (symmetrical objects) कहलाती हैं। परंतु कई वस्तुओं को उनके दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित नहीं किया जा सकता। उदाहरण के लिए, आपका बायाँ हाथ दाएँ हाथ की तरह ही दिखाई देता है। परंतु यदि आप अपने दाएँ हाथ के ऊपर बायाँ हाथ रखें (चित्र 12.2), तो दोनों एक के ऊपर एक नहीं रखे जा सकते। वे दोनों एक-दूसरे के ऐसे दर्पण प्रतिबिंब हैं जिन्हें एक-दूसरे पर अध्यारोपित नहीं किया जा सकता। *हस्तता (handedness) के इस सामान्य गुणधर्म को किरेलिटी (chirality) कहते हैं। वे वस्तुएँ जिन्हें उनके दर्पण प्रतिबिंबों पर अध्यारोपित नहीं किया जा सकता है, किरेल (chiral) कहलाती हैं, जबकि वे वस्तुएँ जिन्हें उनके दर्पण प्रतिबिंबों पर अध्यारोपित किया जा सकता है, अकिरेल (achiral) कहलाती हैं।*

चित्र 12.3 (क) 2-क्लोरोप्रोपेन के प्रक्षेप; (ख) 2-क्लोरोब्यूटेन के प्रक्षेप

आइए, अब अनअध्यारोपण की इस संकल्पना को कार्बनिक अणुओं पर लागू करें। दो सरल अणुओं 2-क्लोरोप्रोपेन और 2-क्लोरोब्यूटेन को लेते हैं और अध्यारोपण के द्वारा देखते हैं कि वे किरेल हैं अथवा अकिरेल।

2-क्लोरोप्रोपेन के दो दर्पण प्रतिबिंब रूप A और A_1 हैं चित्र 12.3 (क)। आइए, अब A_1 को घुमाकर देखते हैं कि क्या इसे A पर अध्यारोपित किया जा सकता है। हम अपने मन में इस प्रकार सोचते हैं – हमनें A_1 को उठाया और उसे 180° द्वारा घुमाया

ताकि दोनों दर्पण प्रतिबिंबों (A, A_1) में C–Cl आबंध एक ही दिशा में हों। A_1 को इस प्रकार घुमाने से A_2 प्राप्त होता है। अब मन ही मन A_2 को A पर रखते हैं। आप देखेंगे कि A और A_2 को अध्यारोपित किया जा सकता है। अतः 2-क्लोरोप्रोपेन *अकिरेल* है।

आइए, अब 2- क्लोरोब्यूटेन को देखें। इसके कार्बन परमाणु के साथ H, Cl, CH_3 और C_2H_5 जुड़े हैं। B का दर्पण प्रतिबिंब B_1 है, चित्र 12.4 (ख)। हम B_1 को घुमाकर B_2 प्राप्त करते हैं और यह जानने का प्रयास करते हैं कि क्या उसे B पर अध्यारोपित किया जा सकता है। आप देखेंगे कि B और B_2 को अध्यारोपित नहीं किया जा सकता। B और B_2 में केंद्रीय कार्बन H और Cl परमाणुओं को अध्यारोपित करने पर, CH_3 और C_2H_5 समूहों की त्रिविम में भिन्न स्थिति होती है। B में एथिल समूह देखने वाले की ओर होता है जबकि B_2 में यह देखने वाले से दूर होता है। अतः B और B_2 ऐसे दर्पण प्रतिबिंब हैं जिन्हें एक-दूसरे पर अध्यारोपित नहीं किया जा सकता और 2 क्लोरोब्यूटेन एक किरेल अणु है। किरेलिटी का मुख्य लक्षण कार्बन परमाणु पर चार भिन्न प्रतिस्थापियों की उपस्थिति है। एक अणु ABCD जिसमें कार्बन से सहसंयोजी आबंधों द्वारा संलग्न ABC और D चार भिन्न प्रतिस्थापी हैं, एक असममित अणु है, उदाहरण के लिए लैक्टिक अम्ल चित्र 12.4। यदि हम इस अणु का वेज और डैश (wedge और dash) सूत्र बनाएँ और उसे दर्पण के सामने रखें तो हमें अणु का चित्र 12.4 में दिखाए गए प्रकार का दर्पण प्रतिबिंब प्राप्त होगा। ये दो अणु त्रिविम समावयव हैं।

चित्र 12.4 किरेल अणुओं के अध्यारोपित न हो सकने वाले दर्पण प्रतिबिंब

लैक्टिक अम्ल के अध्यारोपी न हो सकने वाले दर्पण प्रतिबिंब (ऐनैन्टिओमर) जब किसी अणु में एक असममित कार्बन होता है, तब वह अवश्य ही किरेल होता है। किरेल अणुओं के आम उदाहरण 2,3-डाइहाइड्रॉक्सीप्रोपेनैल ($OHCCHOHCH_2OH$, ग्लिसरैल्डिहाइड), 2-हाइड्रॉक्सी प्रोपेनोइक अम्ल ($CH_3CHOHCOOH$), लैक्टिक अम्ल, ब्रोमोक्लोरोआयोडोमेथैन (BrClCHI) आदि हैं। ये सब असममित अणु हैं।

किरेलिटी के लिए केवल असममित कार्बन की उपस्थिति ही आवश्यक शर्त नहीं है बल्कि पूरे अणु की कुल असममिति है।

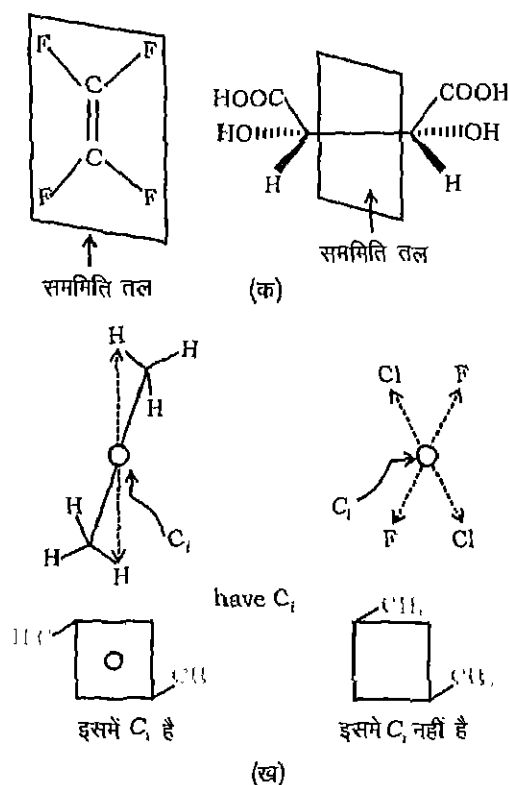
12.3 सममिति तत्व (Elements of Symmetry)

कोई अणु कुल मिलाकर असममित तब होता है जब उसमें कोई सममिति तत्व जैसे (i) सममिति तल (ii) सममिति केंद्र (iii) सममिति अक्ष और (iv) सममिति का एकांतर अक्ष, न हो। यहाँ केवल पहले दो सममिति तत्व ही महत्त्वपूर्ण हैं जिनकी संक्षिप्त व्याख्या नीचे की गई है।

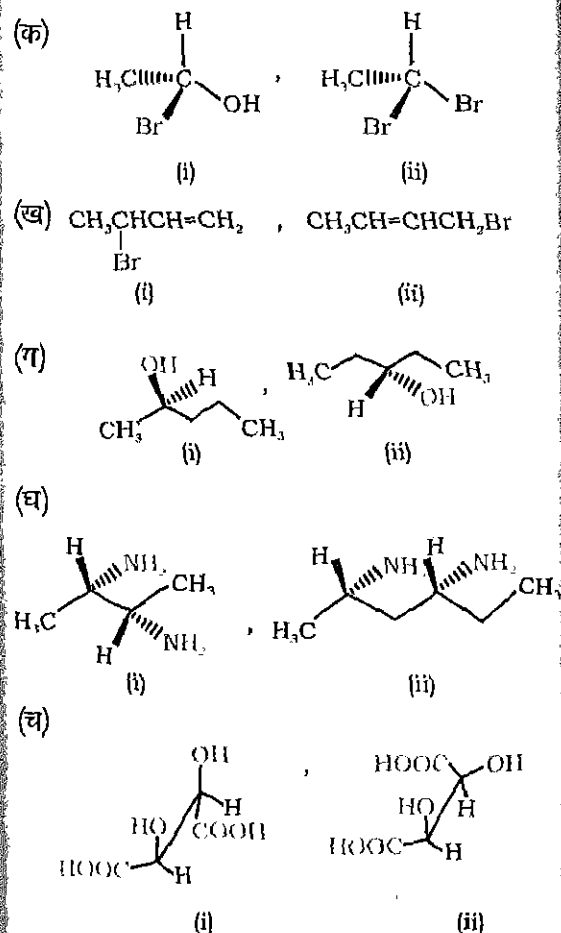
लुई पास्तेर
(1822 – 1895)

लुई पास्तेर का जन्म 27 दिसंबर, 1822 को डोल (Dole), फ्रांस में हुआ। उन्होंने अपने वैज्ञानिक पेशे की शुरुआत रसायन विज्ञान में क्रिस्टलों के आकार के अध्ययन द्वारा की। पास्तेर ने ध्यानपूर्वक टार्टरिक अम्ल के क्रिस्ट्रलों का परीक्षण किया और देखा कि शुद्ध टार्टरिक अम्ल के क्रिस्टल केवल एक ही प्रकार के थे जबकि पैरा-टार्टरिक अम्ल में दो असममित प्रकार के क्रिस्टल थे जो एक-दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब थे। उन्होंने इन असममित क्रिस्टलों को पृथक किया और उनकी ध्रुवण घूर्णकता का प्रमाण दिया। 26 वर्ष की आयु में, पास्तेर को रॉयल सोसाइटी (Royal Society) का रमफोर्ड मेडल (Romford Medal) प्रदान किया गया। पास्तेर को रोग के रोगाणु सिद्धांत (germ theory of disease) का खोज़कर्ता भी माना जाता है। उन्होंने दूध और अन्य खाद्य पदार्थों के पास्तेरीकरण की भी खोज की और इस प्रक्रिया का नाम उनके नाम पर रखा गया।

सममिति तल : किसी अणु में सममिति तल (Plane of Symmetry) वह तल होता है जो अणु को दो भागों में इस प्रकार बाँटता है कि अणु का आधा भाग दूसरे आधे भाग का दर्पण प्रतिबिंब हो। सममिति तल को सिग्मा (σ) तल अथवा दर्पण तल भी कहा जाता है [चित्र 12.5 (क)]।

सममिति केंद्र : किसी अणु में सममिति केंद्र (Centre of Symmetry) वह बिंदु (अथवा परमाणु) होता है जिस तक यदि अणु के एक समूह से आरंभ कर एक रेखा खींची जाए और फिर उस रेखा को उतनी ही दूरी तक आगे बढ़ा दिया जाए तो एक वैसा ही समूह प्राप्त हो। इसे C_i द्वारा दर्शाया जाता है और *प्रतीपन केंद्र* (centre of inversion) भी कहा जाता है [चित्र 12.5 (ख)]।

चित्र 12.5 (क) सममिति तल ; (ख) सममिति केंद्र (C_i)

वे त्रिविम समावयव जो एक-दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब हों, परंतु एक-दूसरे पर अध्यारोपित न किए जा सकें, ऐनैन्टिओमर (enantiomers) कहलाते हैं। उदाहरण के लिए, चित्र 12.4 में दी गई दो संरचनाएँ ऐनैन्टिओमर हैं क्योंकि वे एक-दूसरे के ऐसे दर्पण प्रतिबिंब हैं जो अध्यारोपित नहीं हो सकते। ऐनैन्टिओमरों के समान भौतिक गुणधर्म होते हैं जैसे गलनांक, क्वथनांक, विलेयता, अपवर्तनांक आदि। वे एक-दूसरे से केवल विशिष्ट घूर्णन की दिशा में भिन्न होते हैं। एक ऐनैन्टिओमर दक्षिण ध्रुवण घूर्णक होता है जबकि दूसरा वाम ध्रुवण घूर्णक होता है। दो ऐनैन्टिओमरों (दक्षिण- और वाम-ध्रुवण घूर्णक) के समान मात्रा वाले मिश्रण का शून्य घूर्णन होगा क्योंकि एक ऐनैन्टिओमर द्वारा घूर्णन, दूसरे ऐनैन्टिओमर के घूर्णन द्वारा निरसित हो जाता है। ऐसे मिश्रण को *रेसिमिक मिश्रण* (racemic mixture) अथवा *रेसिमिक रूपांतर* (racemic modification) कहते हैं।

रेसिमिक मिश्रण को यौगिक के नाम से पहले *dl* अथवा (±) चिह्न लगाकर व्यक्त किया जाता है, उदाहरण के लिए (±) ब्यूटेन-2- ऑल। एक ऐनैन्टिओमर के रेसिमिक मिश्रण में परिवर्तन की प्रक्रिया को *रेसिमीकरण* (racemisation) कहते हैं।

हल

किरेल : (क) (i), (ख) (i), (ग) (i), (घ) (ii), (च) (ii)

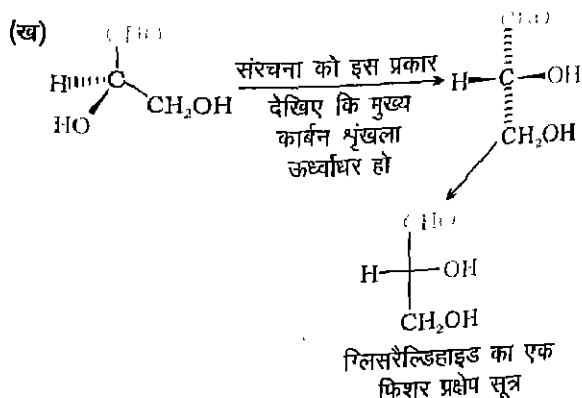
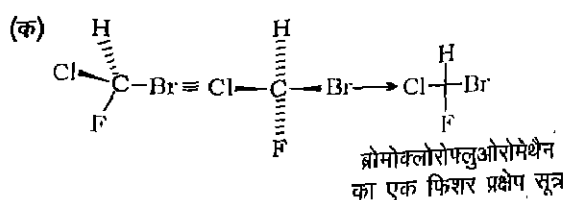
अकिरेल : (क) (ii), (ख) (ii); (ग) (ii), (घ) (i), (च) (i)

12.4 फिशर प्रक्षेप सूत्र

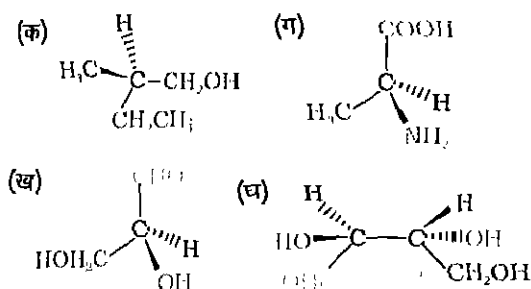
फिशर प्रक्षेप सूत्र (Fischer projection formula) त्रिविमीय संरचनाओं को दो विमाओं में दिखाने की आसान विधि है। एक अथवा अधिक किरेल कार्बन परमाणुओं वाले यौगिकों के त्रिविम रसायन को सरल रूप से निरूपित करने के लिए यह विशेष रूप से उपयोगी है। इस सूत्र में, अणु को एक क्रॉस (cross) रूप में बनाया जाता है जिसमें किरेल कार्बन क्षैतिज और उर्ध्वाधर रेखाओं के प्रतिच्छेद पर स्थित होता है। फिशर प्रक्षेप में किरेल कार्बन को परमाणु संकेत द्वारा स्पष्ट नहीं दिखाया जाता। क्षैतिज रेखाएँ देखने वाले की ओर दिष्ट आबंधों को निरूपित करती हैं और उर्ध्वाधर रेखाएँ देखने वाले से दूर जा रहे आबंधों को निरूपित करती हैं। किरेल कार्बन से जुड़े चार समूहों को क्रॉस के चारों कोनों पर दिखाया जाता है।

ब्रोमोक्लोरोफ्लुओरोमेथैन, जिसमें एक किरेल कार्बन होता है, के फिशर प्रक्षेप सूत्र को चित्र 12.6 (क) में दिखाया गया है। अनेक कार्बन परमाणुओं वाले अणुओं के लिए, अणु को इस प्रकार देखा जाता है ताकि कार्बन श्रृंखला उर्ध्वाधर हो जैसा कि चित्र 12.6 (ख) में ग्लिसरैल्डिहाइड के त्रिविमीय वैज और डैश सूत्र से फिशर प्रक्षेप सूत्र लिखने के लिए दिखाया गया है। यद्यपि फिशर प्रक्षेप सूत्र समतल संरचनाएँ होती हैं, फिर भी इन्हें कागज के तल में एक सिरे से दूसरे सिरे तक केवल 180° के गुणांकों में घुमाया जा सकता है लेकिन 90° से नहीं। इसके अतिरिक्त फिशर प्रक्षेप सूत्र को कागज के तल से उठाकर पलटा नहीं जा सकता।

(क) H, Cl, F, Br … ब्रोमोक्लोरोफ्लुओरोमेथैन का एक फिशर प्रक्षेप सूत्र

(ख) संरचना को इस प्रकार देखिए कि मुख्य कार्बन श्रृंखला ऊर्ध्वाधर हो … ग्लिसरैल्डिहाइड का एक फिशर प्रक्षेप सूत्र

चित्र 12.6 त्रिविमीय अणुओं को दो-विमाओं वाले फिशर प्रक्षेप सूत्र द्वारा निरूपित करना

उदाहरण 12.2

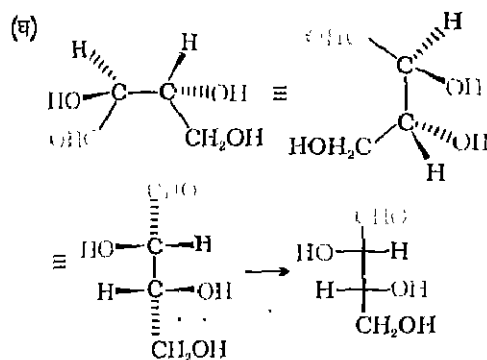
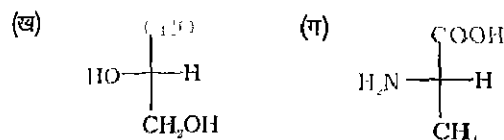
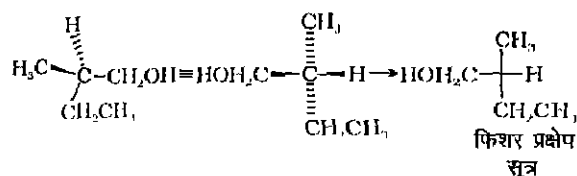
निम्नलिखित अणुओं के लिए फिशर प्रक्षेप सूत्र बनाइए:

हल

(क) संरचना को इस प्रकार देखिए ताकि H_3C-C-C_2H_5 ऊर्ध्वाधर स्थित हो और $-CH_3$ तथा $-C_2H_5$ समूह आपसे दूर हों। फिशर प्रक्षेप सूत्र प्राप्त करने के लिए वैज और डैश आबंधों को सीधी रेखाओं द्वारा प्रतिस्थापित कर दीजिए।

CH_3, H, HOH_2C, CH_2CH_3 … फिशर प्रक्षेप सूत्र

(ख) HO, H, CH_2OH

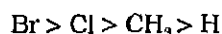
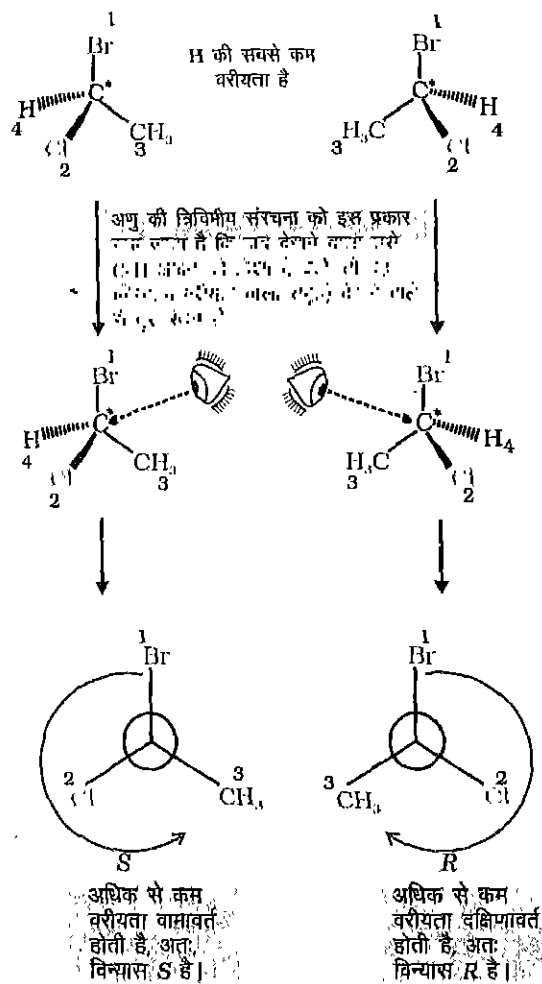
(ग) COOH, H_2N, H, CH_3

(घ) HO, H, OH, CH_2OH, HOH_2C

12.5 निरपेक्ष विन्यास : R, S और D, L विन्यास वर्णन

एक या अधिक किरेल केंद्रों वाले अणु की त्रिविमीय संरचना को उसका *निरपेक्ष विन्यास* (absolute configuration) कहते हैं। निरपेक्ष विन्यास किरेल केंद्र की सभी त्रिविमीय स्थितियों के बारे में सही-सही विवरण देना होता है। पिछले खंड में हमने देखा कि एक किरेल वाले यौगिक के दो त्रिविम समावयव पाए जाते हैं। विभिन्न विन्यास वाले इन यौगिकों (ऐनैन्टिओमरों) का उनकी त्रिविम-रसायनिक पहचान के लिए सही नामांकन आवश्यक है। विन्यास को बताने वाली ऐसी दो प्रणालियों का वर्णन नीचे किया गया है।

12.5.1 विन्यास दर्शाने की R, S प्रणाली

निरपेक्ष विन्यास बताने की एक विधि (जो आई.यू.पी.ए.सी. द्वारा भी स्वीकृत है) जिसमें *R* और *S* पूर्वलग्नों का उपयोग होता है, आर.एस. कॉन, सी. के. इंगोल्ड और वी. प्रेलॉग द्वारा विकसित की गई। *R, S* प्रणाली में पहला पद किरेल केंद्र (केंद्रों) की पहचान करना है। दूसरे पद में, किरेल केंद्र से जुड़े प्रत्येक समूह को एक वरीयता देना है। यह वरीयता (जो जुड़े हुए परमाणु की परमाणु संख्या पर आधारित होती है) वही. कॉन–इंगोल्ड–प्रेलॉग (Cahn, Ingold, Prelog CIP) नियमों के आधार पर दी जाती है जो आपने कक्षा XI, एकक 15 में E और Z समावयवों के वर्णन के लिए पढ़े हैं। उदाहरण के लिए, 1- ब्रोमो-1-क्लोरोएथेन का अणु लीजिए। सी.आई.पी. वरीयता नियमों के अनुसार, प्रतिस्थापियों की वरीयता का घटता क्रम इस प्रकार है:

$$Br > Cl > CH_3 > H$$

अणु की त्रिविमीय संरचना को इस प्रकार देखिए ताकि किरेल कार्बन और सबसे कम वरीयता वाले प्रतिस्थापी, H को जोड़ने वाला सिग्मा (σ) आबंध देखने वाले से दूर (विपरीत) स्थित हो। फिर किरेल कार्बन से संलग्न शेष तीन समूहों को इस प्रकार देखा जाता है कि वे देखने वाले की ओर स्थित हों। इन समूहों की आपेक्षिक वरीयता के आधार पर *R* अथवा *S* विन्यास निर्धारित किया जाता है। यदि तीन प्रतिस्थापियों की वरीयता का घटता क्रम दक्षिणावर्त हो तो किरेल कार्बन का विन्यास *R* (लैटिन शब्द *rectus* जिसका अर्थ दायाँ है) होता है। यदि तीन प्रतिस्थापियों की वरीयता का घटता क्रम वामावर्त दिशा में हो तो किरेल कार्बन का विन्यास S (लैटिन शब्द *sinister* जिसका अर्थ बायाँ है) होता है। चित्र 12.7 में इस विधि की व्याख्या की गई है।

चित्र 12.7 कॉन-इंगोल्ड-प्रेलॉग नियमों द्वारा R और S विन्यास वर्णन

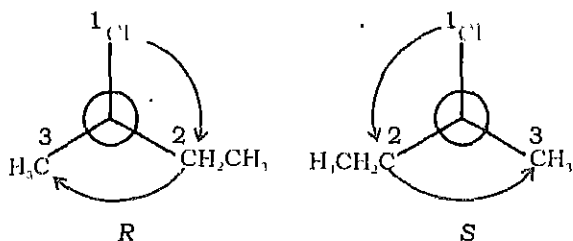
उदाहरण 12.3

2-क्लोरोब्यूटेन के ऐनैन्टिओमरों का *R* और *S* विन्यास निर्धारित कीजिए।

हल

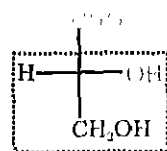
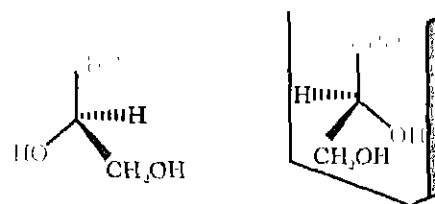
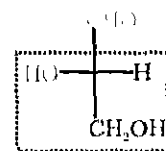
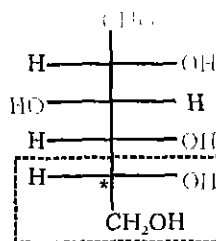
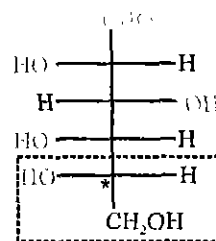
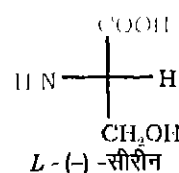
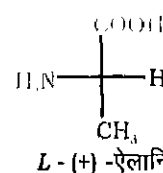
- *किरेल केंद्र की पहचान करना* : कार्बन-2 पर चार भिन्न प्रतिस्थापी उपस्थित हैं और इसलिए यह किरेल केंद्र है। (1-और 4-कार्बनों पर प्रत्येक पर तीन हाइड्रोजन परमाणु हैं और कार्बन-3 दो हाइड्रोजन परमाणुओं से जुड़ा होने के कारण किरेल केंद्र नहीं हो सकते हैं)।
- *सी.आई.पी. नियमों द्वारा चार प्रतिस्थापियों का वरीयता क्रम निर्धारित करना*

प्रतिस्थापी :	Cl	$-CH_2CH_3$	$-CH_3$	H
वरीयता :	1	2	3	4

• *अणु को घुमाना और विन्यास निर्धारण* : H की सबसे कम वरीयता होती है और देखने वाले से सबसे दूर की ओर रखा जाता है अणु को C–H आबंध की दिशा में देखा जाता है और शेष तीन समूहों की दिशा के आधार पर विन्यास निर्धारित किया जाता है जैसा नीचे चित्र में दिखाया गया है।

12.5.2 विन्यास निर्धारण की D, L प्रणाली

संकेत D और L निरपेक्ष त्रिविमिय रसायन का वर्णन करते हैं और किरेल केंद्र पर स्थित प्रतिस्थापियों की स्थिति को D- और L- ग्लिसरैल्डिहाइड में किरेल केंद्र पर स्थित प्रतिस्थापियों की स्थिति से संबंधित करते हैं। दो अणुओं के बीच (त्रिविम रासायनिक संबंध को आपेक्षिक विन्यास) **(relative configuration)** द्वारा व्यक्त किया जाता है। ग्लिसरैल्डिहाइड (2,3- डाइहाइड्रॉक्सीप्रोपेनैल) की D- और L- नामपद्धति फिशर द्वारा बिना किसी आधार के दी गई, जिन्होंने इस पद्धति का आरंभ किया। त्रिविम रसायन संकेत D किरेल केंद्र पर उस व्यवस्था का प्रतीक है जो D-(+)- ग्लिसरैल्डिहाइड में होती है जिसमें फिशर प्रक्षेप में किरेल कार्बन पर स्थित -OH समूह दाईं ओर होता है। इसी प्रकार, ग्लिसरैल्डिहाइड के दूसरे ऐनैन्टिओमर का, जिसमें किरेल केंद्र पर -OH समूह बाईं ओर होता है, L विन्यास होता है, [चित्र 12.8 (क)]।

उन सभी अणुओं जिन्हें रसायनतः D-(+)- ग्लिसरैल्डिहाइड से संबंधित किया जा सकता है, का D-विन्यास होता है और उन सभी अणुओं जिन्हें L-ग्लिसरैल्डिहाइड से संबंधित किया जा सकता है, L-विन्यास होता है जैसा कि चित्र 12.8 (ख) में दिखाया गया है। **यहाँ यह ध्यान देने योग्य है कि D, L- विन्यास और *d* और *l* अथवा (+) और (-) संकेतों में कोई सीधा संबंध नहीं है।**

D, L- विन्यास निर्धारण में अणु के फिशर प्रक्षेप को इस प्रकार लिखा जाता है ताकि सबसे लंबी शृंखला ऊर्ध्वाधर हो और सबसे अधिक ऑक्सीकृत कार्बन, कार्बन-1 सबसे ऊपर हो। कार्बोहाइड्रेटों और ऐमीनो अंलों की त्रिविम रसायन को निर्धारित करने में D, L प्रणाली का आम तौर पर प्रयोग होता है। α- ऐमीनों अम्लों के लिए, c_α परमाणु पर $-NH_2$, -COOH, -R और -H समूहों की विन्यासी व्यवस्था ग्लिसरैल्डिहाइड (2, 3- डाइहाइड्रॉक्सीप्रोपेनैल) के क्रमशः -OH, -CHO, $-CH_2OH$ और -H समूहों के साथ संबंधित की जा सकती है। अतः (L)- ग्लिसरैल्डिहाइड और (L)-α- ऐमीनों अम्लों के समान सापेक्ष विन्यास होते हैं।

चित्र 12.8 (क) D और L ग्लिसरैल्डिहाइड के त्रिविमीय और फिशर प्रक्षेप
(ख) किरेल यौगिक जिनमें D और L विन्यास हैं जो ग्लिसरैल्डिहाइड के आपेक्षिक हैं

CHO
HO — H
CH_2OH
L-ग्लिसरैल्डिहाइड

COOH
H_2N — H
R
L-α-ऐमीनो अम्ल

COOH
H_2N — H
H — OH
CH_3
L-थ्रिओनिन

दर्पण तल

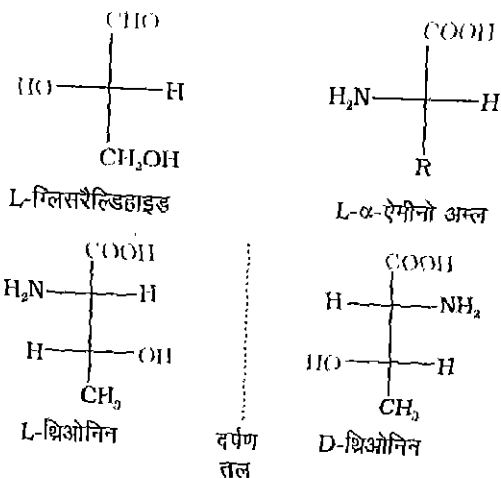
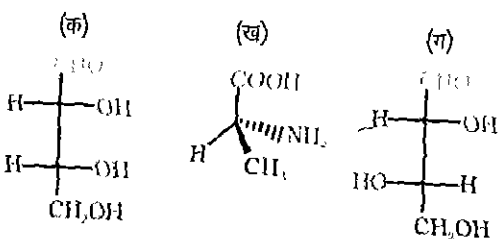
COOH
H — NH_2
HO — H
CH_3
D-थ्रिओनिन

उदाहरण 12.4

निम्नलिखित यौगिकों को D अथवा L श्रेणियों में वर्गीकृत कीजिए:

(क)
CHO
H — OH
H — OH
CH_2OH

(ख)
COOH
H
NH_2
CH_3

(ग)
CHO
H — OH
HO — H
CH_2OH

हल

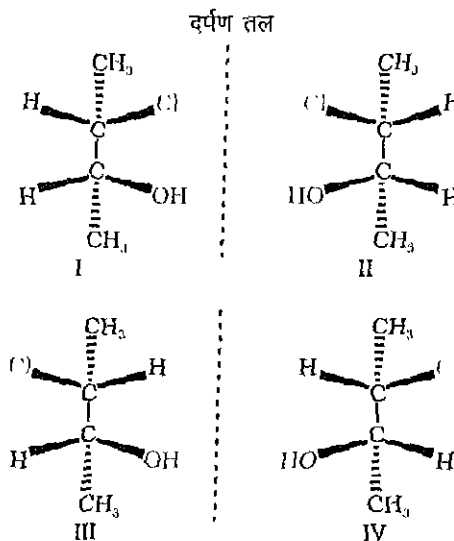
D श्रेणी: (क) (C-3 पर -OH समूह दाईं ओर है)।
L श्रेणी: (ख) (फिशर प्रक्षेप लिखने पर $-NH_2$ बाईं ओर है)।
(ग) (C-3 पर -OH बाईं ओर है)।

12.6 एक से अधिक किरेल केंद्रों वाले परमाणु–डाइस्टीरियोमर और *मेसो* यौगिक

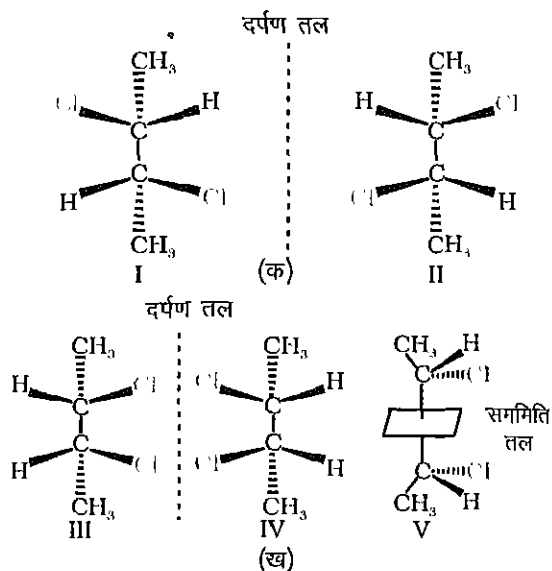
आप देख चुके हैं कि एक किरेल केंद्र वाले अणु के दो त्रिविम समावयव (अर्थात् R और S ऐनैन्टिओमर) होते हैं। दो केंद्रों वाले अणु के लिए हम अधिक से अधिक चार त्रिविम समावयवों को लिख सकते हैं। सामान्यतया, n किरेल केंद्रों वाले अणु के 2^n त्रिविम समावयव संभव हैं। आइए, 3-क्लोरोब्यूटेन-2-ऑल को लें जिसमें दो किरेल केंद्र हैं।

आइए, अब इस यौगिक के चारों ($2^2 = 4$) त्रिविम समावयवों की त्रिविमीय संरचनाएँ लिखें, (चित्र 12.9)। संरचनाएँ II और IV क्रमशः संरचनाओं I और III के दर्पण प्रतिबिंब हैं। इसके अतिरिक्त, संरचनाएँ I और II अध्यारोपित नहीं हो सकती, इसलिए वे ऐनैन्टिओमर हैं। अतः संरचनाएँ I-IV, 3-क्लोरोब्यूटेन-2- ऑल की चार त्रिविम समावयवों को निरूपित करती हैं। संरचनाएँ I और III अथवा II और IV एक-दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब नहीं हैं, त्रिविम समावयवों के ये युग्म **डाइस्टीरियोमर** (diastereomer) हैं। डाइस्टीरियोमरों के भिन्न भौतिक गुणधर्म होते हैं।

दर्पण तल

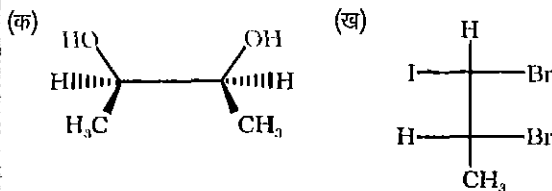
I: CH_3; H, Cl; C; H, OH; CH_3
II: CH_3; Cl, H; C; HO, H; CH_3
III: CH_3; Cl, H; C; H, OH; CH_3
IV: CH_3; H, Cl; C; HO, H; CH_3

चित्र 12.9 ऐनैन्टिओमरी और डाइस्टीरियोमरी संबंध दर्शाते हुए 3-क्लोरो-2-ब्यूटेन-2-ऑल के चार त्रिविम समावयव

दो किरेल केंद्रों वाले यौगिक के सदैव चार त्रिविम समावयव नहीं होते हैं। 2, 3- डाइक्लोरोब्यूटेन को उदाहरण के रूप में लेते हैं। अब एक त्रिविम समावयव और उसके दर्पण प्रतिबिंब की संरचना को लिखते हैं (चित्र 12.10)।

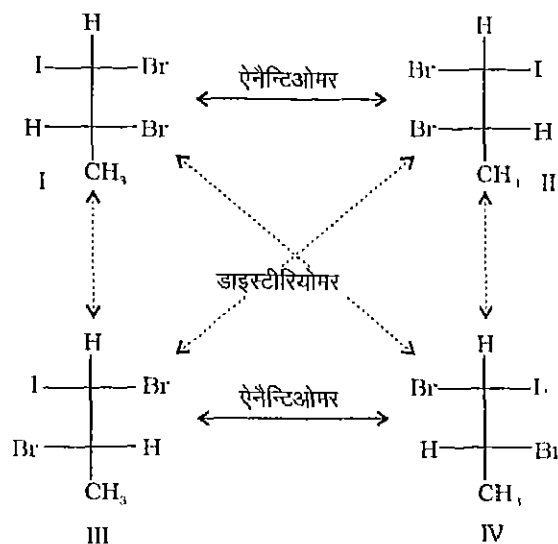
संरचनाएँ I और II अध्यारोपित नहीं हो सकती हैं और इसलिए वे ऐनैन्टिओमरों के एक युग्म को निरूपित करती हैं, [चित्र 12.10 (क)]। अब हम संरचना III और उसके दर्पण प्रतिबिंब IV को लिखते हैं, [चित्र 12.10 (ख)]। हम देखते हैं कि संरचनाएँ III और IV अध्यारोपित हो सकती हैं। अतः ये एक ही समावयव के दो भिन्न अभिविन्यासों को प्रदर्शित करती है। केवल I, II और III ही 2, 3-डाइक्लोरोब्यूटेन के समावयव हैं। I और II ध्रुवण घूर्णक हैं जबकि III ध्रुवण अघूर्णक है। चित्र 12.10 (ख) में दिखाए गए III और IV द्वारा निरूपित अणु अकिरेल हैं हालांकि उनमें किरेल कार्बन परमाणु हैं। संरचना III में एक सममिति तल भी होता है जिसे V में दिखाया गया है। III और IV जैसे त्रिविम समावयवों को **मेसो यौगिक** (meso compound) कहते हैं।

चित्र 12.10 (क) 2,3-डाइक्लोरोब्यूटेन के ऐनैन्टिओमर
(ख) अकिरेल 2,3-डाइक्लोरोब्यूटेन

उदाहरण 12.5

निम्नलिखित यौगिकों के लिए त्रिविम समावयवों की संख्या बताइए और उसमें संबंध बताइए कि वे ऐनैन्टिओमर हैं, डाइस्टीरियोमर हैं अथवा मेसो यौगिक ?

(क) (ख)

हल

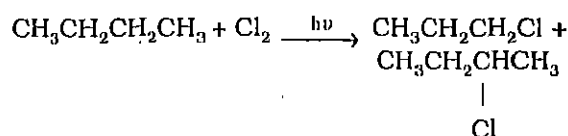
(क) किरेल केंद्रों की संख्या = 2। इसलिए अधिकतम संभव त्रिविम समावयों की संख्या = $2^n = 2^2 = 4$ होगी। अणु में एक सममिति तल है। अत: 3 त्रिविम समावयव संभव हैं। ऐनैन्टिओमरों का एक युग्म और एक मेसो रूप जो ऐनैन्टिओमरों का डाइस्टीरियोमर है।

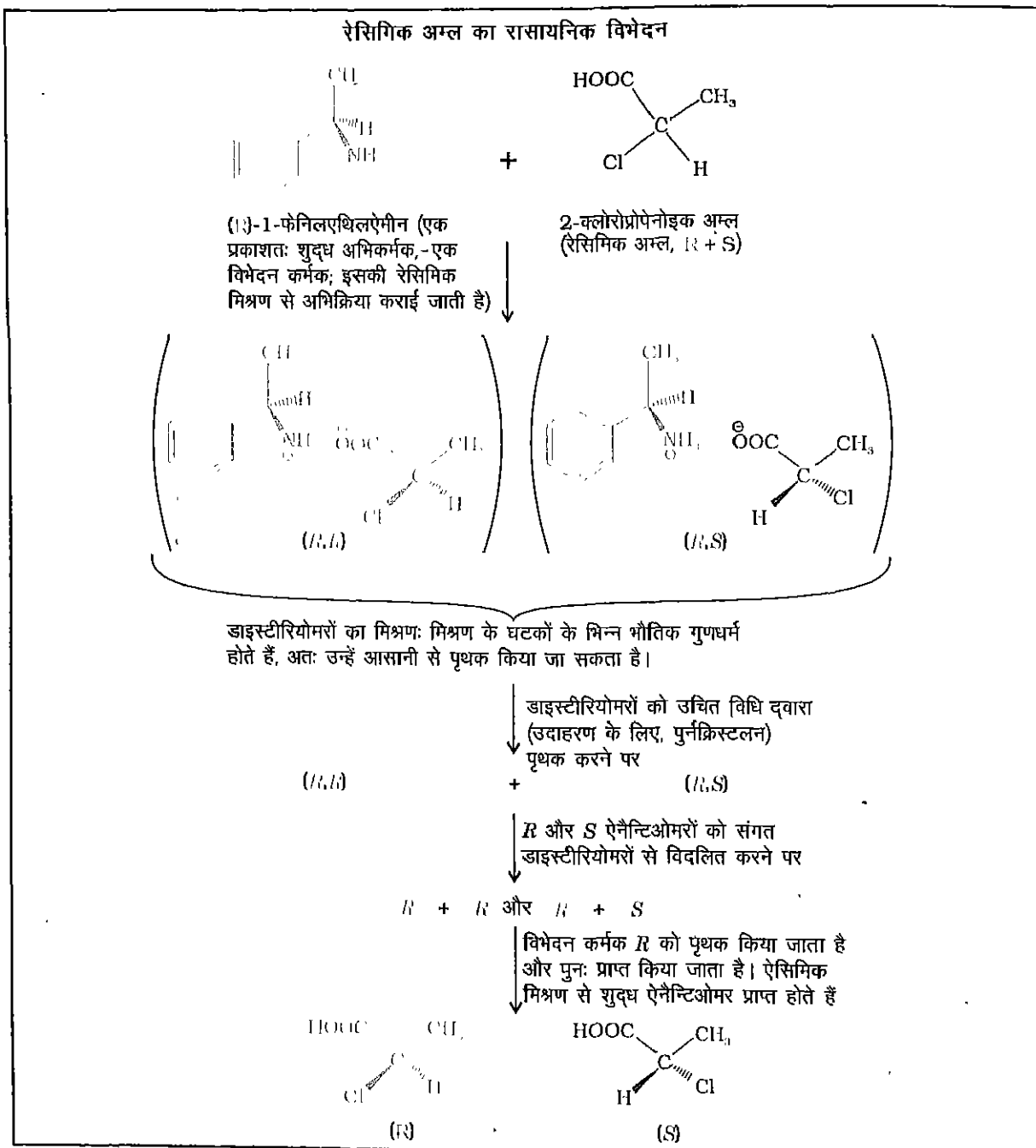
(ख) चार त्रिविम समावयव संभव हैं। प्रत्येक अणु बाकी तीन में से एक का ऐनैन्टिओमर दर्पन प्रतिबिंब होता है और साथ ही शेष दो में से प्रत्येक का डाइस्टीरियोमर होता है। उदाहरण के लिए, संरचना I यौगक II का ऐनैन्टिओमर है तथा III और IV दोनों संरचनाओं से डाइस्टीरियोमरी रूप से संबंधित है।

12.7 रेसिमिक मिश्रण का विभेदन

रेसिमिक मिश्रण को उसके घटक ऐनैन्टिओमरों में पृथक करने की विधि को **विभेदन** (resolution) कहते हैं। सबसे प्रचलित प्रयुक्त एक विधि है – रेसिमिक मिश्रण की किसी दूसरे यौगिक के एक ऐनैन्टिओमर के साथ अभिक्रिया। इसके द्वारा रेसिमिक मिश्रण डाइस्टीरियोमरों के मिश्रण में परिवर्तित हो जाता है जिनके भिन्न गलनांक, क्वथनांक और विलेयताएँ होती हैं। इन्हें यौगिकों के पृथक्कन की साधारण विधियों द्वारा एक-दूसरे से अलग किया जा सकता है। पृथक्कृत डाइस्टीरियोमरों के विभाजन से फिर शुद्ध ऐनैन्टिओमरों को प्राप्त कर लिया जाता है।

12.8 रासायनिक अभिक्रियाएँ और त्रिविम रसायन

रासायनिक अभिक्रियाशीलता में त्रिविम रसायन की संकल्पना बहुत महत्त्वपूर्ण है। जब किसी अभिक्रिया में केवल अकिरेल, विलायक और अभिकर्मक हों तो अभिक्रिया के अभिकारक उत्पाद भी अकिरेल अथवा रेसिमिक मिश्रण होते हैं। उदाहरण के लिए, n-ब्यूटेन के मुक्त मूलक मोनोक्लोरीनीकरण से अकिरेल 1-क्लोरोब्यूटेन और 2-क्लोरोब्यूटेन का रेसिमिक मिश्रण प्राप्त होता है।

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3CH_2CH_2Cl + CH_3CH_2CH(Cl)CH_3$$

ऐनैन्टिओमर अकिरेल अभिकर्मकों के प्रति समान अभिक्रियाशीलता दर्शाते हैं, परंतु किरेल अभिकर्मकों के प्रति

उनकी अभिक्रियाशीलता भिन्न होती है। वे अभिक्रियाएँ जिनमें एक से अधिक संभव डाइस्टीरियोमरी उत्पादों में से एक उत्पाद मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है, **त्रिविम वरणात्मक अभिक्रिया** (stereo selective reactions) कहलाती है। यदि सभी संभव समावयवों में से केवल एक ही उत्पाद प्राप्त हो तो उस अभिक्रिया को **त्रिविम विशिष्ट अभिक्रिया** (stereo specific reaction) कहते हैं। ऐल्कीन पर ब्रोमीन का संकलन त्रिविम विशिष्ट अभिक्रिया की उदाहरण है। ऐलकीन पर हैलोजेन के संकलन से डाइस्टीरियोमर प्राप्त होते हैं। अतः (E)- ऐल्कीन से मेसो यौगिक प्राप्त होता है, जबकि (Z)- ऐल्कीन से रेसिमिक मिश्रण प्राप्त होता है। परंतु, यदि किसी अभिक्रिया को किसी किरेल अभिकर्मक के उपयोग द्वारा किया जाए तो केवल एक ही ऐनैन्टिओमर या एक ऐनैन्टिओमर आधिक्य में प्राप्त होता है। किरेलिरी अथवा असममिति का इस प्रकार

का प्रेरण ऐसी अभिक्रियाओं का एक विशेष लक्षण है और इसे **असममित प्रेरण** (asymmetric induction) कहते हैं। किसी अकिरेल अभिकर्मक अथवा उत्प्रेरक के उपयोग द्वारा किसी अकिरेल अभिकारक के किरेल उत्पाद, जिसमें एक ऐनैन्टिओमर आधिक्य में होता है में परिवर्तन असममित प्रेरण होता है। यह एक सामान्य सिद्धांत है कि जब ध्रुवण अघूर्णक पदार्थ ध्रुवण अघूर्णक अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया करते हैं, तो ध्रुवण घूर्णक पदार्थ प्राप्त नहीं हो सकते। परंतु ध्रुवण अघूर्णक आरंभिक पदार्थों से ध्रुवण घूर्णक उत्पाद तब प्राप्त हो सकते हैं जब उनकी ध्रुवण घूर्णक अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया की जाए अथवा अभिक्रिया को किसी ध्रुवण घूर्णक पदार्थ के द्वारा उत्प्रेरित किया जाए।

12.9 त्रिविम रसायन का महत्त्व

त्रिविम-रसायन कार्बनिक यौगिकों का महत्त्वपूर्ण पक्ष है। यह पूरे ब्रह्मांड में उपस्थित है। मानव शरीर भी संरचनात्मकतः किरेल है जिसमें हृदय बाईं ओर तथा यकृत दाईं ओर स्थित होते हैं। कुछ पौधे भी जब वे किसी सहारे के इर्द-गिर्द लिपटते हैं, तो किरेलिटी दर्शाते हैं। पौधों और जीव-जंतुओं को बनाने वाले अधिकांश अणु किरेल हैं और किसी स्पीशीज में आमतौर पर किरेल अणुओं का एक ही रूप पाया जाता है। एक के अलावा, सभी बीस प्राकृतिक ऐमीनों अम्लों का जो प्रोटीन बनाते हैं, L-विन्यास होता है। D- ऐमीनों अम्लों से संश्लेषित D- प्रोटीन का प्रोटीन अपघटन करने वाले एंजाइमों द्वारा अपघटन आसानी से नहीं होता क्योंकि उनमें एंजाइम की सक्रिय स्थिति में फिट होने के लिए आवश्यक किरेलिटी नहीं होती है।

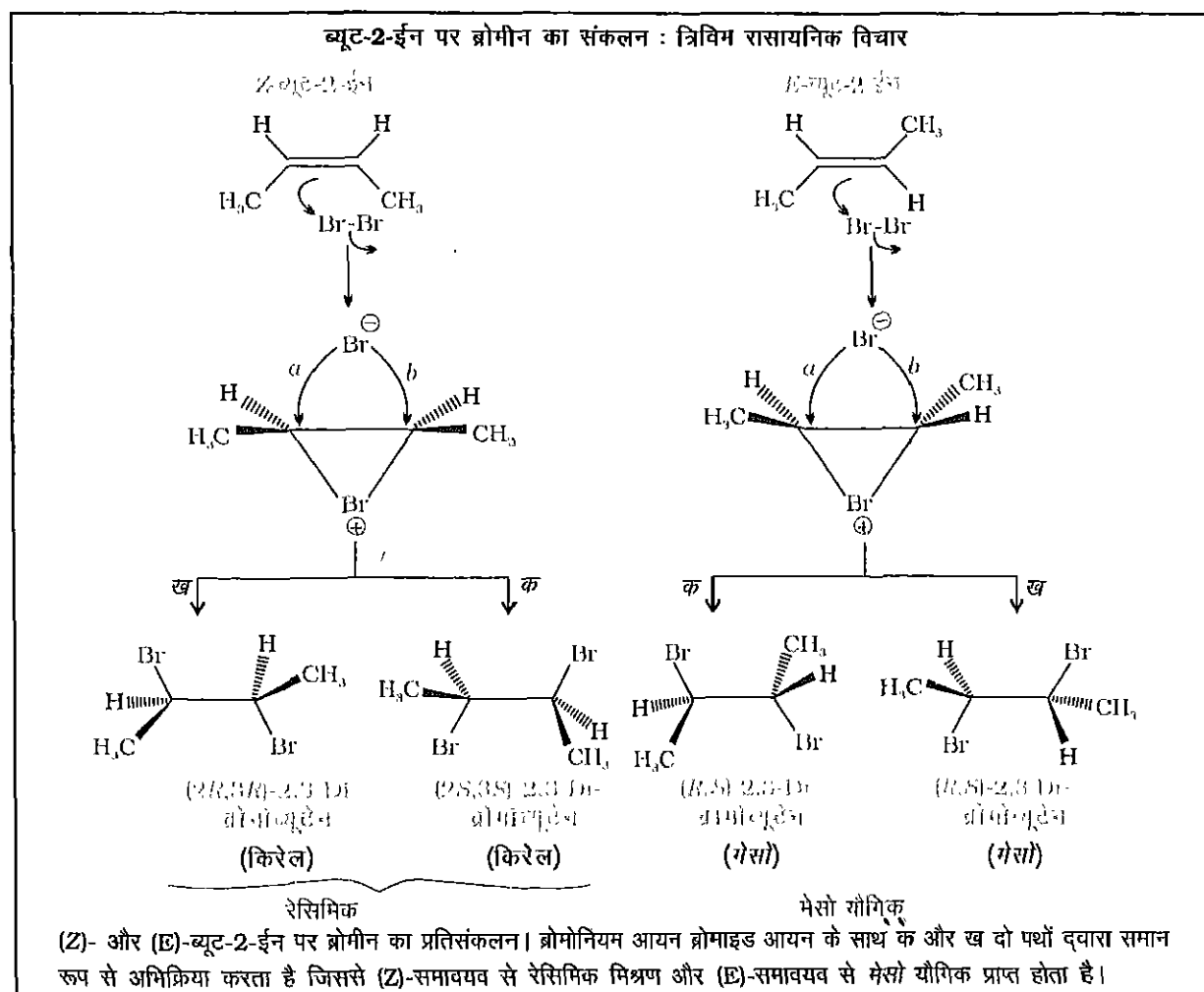
सभी प्राकृतिक शर्कराओं, जिनमें डी.एन.ए. में उपस्थित शर्कराएँ भी सम्मिलित हैं, का D-विन्यास होता है। यीस्ट में उपस्थित एंजाइम विशिष्ट रूप से केवल D-ग्लूकोस का

ब्यूट-2-ईन पर ब्रोमीन का संकलन : त्रिविम रासायनिक विचार

Z-ब्यूट-2-ईन | E-ब्यूट-2-ईन

(2R,3R)-2,3 Di ब्रोमोब्यूटेन (किरेल) | (2S,3S) 2,3 Di- ब्रोमोब्यूटेन (किरेल) | (R,S) 2,3-Di ब्रोमोब्यूटेन (मेसो) | (R,S)-2,3 Di- ब्रोमोब्यूटेन (मेसो)

रेसिमिक | मेसो यौगिक

(Z)- और (E)-ब्यूट-2-ईन पर ब्रोमीन का प्रतिसंकलन। ब्रोमोनियम आयन ब्रोमाइड आयन के साथ क और ख दो पथों द्वारा समान रूप से अभिक्रिया करता है जिससे (Z)-समावयव से रेसिमिक मिश्रण और (E)-समावयव से *मेसो* यौगिक प्राप्त होता है।

किण्वन कर सकता है जबकि इसके L-ऐनैन्टिओमर का नहीं।

त्रिविम-रसायन यौगिकों के शरीर क्रियात्मक (physiological) गुणधर्म निर्धारित करने में भी मुख्य भूमिका निभाता है। (-)- निकोटीन (+)- निकोटीन की अपेक्षा बहुत अधिक आविषालु है, (+) ऐड्रेनैलिन रक्त-वाहिकाओं के संकुचन में (-)-ऐड्रेनैलिन की तुलना में काफी सक्रिय होता है।

औषधियों के प्रभाव में भी किरेलिटी काफी महत्त्वपूर्ण है। अधिकांश स्थितियों में, केवल एक ऐनैन्टिओमर का ही वांछनीय प्रभाव होता है जबकि दूसरा समावयव पूर्णतः अक्रिय अथवा विपरीत प्रभाव वाला होता है। उदाहरण के लिए, इबूप्रोफेन का S- ऐनैन्टिओमर दर्द-निवारक होता है। थाइरॉइड ग्रंथि में उपस्थित (-) थायरॉक्सिन ऐमीनों अम्ल उपोपचयी प्रक्रियाओं की गति बढ़ाता है और इसके कारण घबराहट होती है और भार कम हो जाता है। (+) थायरॉक्सिन इनमें से कोई भी प्रभाव प्रदर्शित नहीं करता परंतु उसे कोलेस्ट्रॉल की मात्रा कम करने के लिए उपयोग किया जाता है।

सारांश

किसी अणु में परमाणुओं अथवा परमाणुओं के समूहों की त्रिविम में व्यवस्था **त्रिविम-रसायन** के अंतर्गत आते हैं। **त्रिविम समावयव** वे यौगिक हैं जिनमें सहसंयोजी आबंधों का समान क्रम होता है परंतु वे परमाणुओं कि त्रिविम में आपेक्षिक स्थिति भिन्न होने के कारण भिन्न होते हैं। त्रिविम समावयवों के दो मुख्य उपवर्ग हैं – कॉन्फॉर्मेशनी और विन्यासी समावयव। कॉन्फ़ॉर्मेशनी समावयवों को σ -आबंध के घूर्णन द्वारा एक-दूसरे में परिवर्तित किया जा सकता है जबकि विन्यासी समावयवों को एक-दूसरे में परिवर्तित करने के लिए आबंधों को तोड़ना और फिर से बनाना पड़ता है। विन्यासी समावयवों के दो मुख्य प्रकार **ज्यामितिय** और **प्रकाशिक समावयव** हैं। प्रकाशिक समावयव **समतल ध्रुवित प्रकाश** के तल का घूर्णन कर देते हैं। चार भिन्न प्रकार के प्रतिस्थापियों से जुड़ा sp^3 संकर कार्बन परमाणु **असममिति केंद्र** अथवा **किरेल केंद्र** कहलाता है। किरेल अणुओं में कोई भी सममिति तत्व उपस्थित नहीं होते हैं। किसी किरेल वस्तु अथवा अणु को उसके दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित नहीं किया जा सकता। जिन अणुओं में सममिति तल अथवा सममिति केंद्र होता है, वे अपने दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित किए जा सकते है और **अकिरेल** होते हैं। वे त्रिविम समावयव जो एक-दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब होते हैं, **ऐनैन्टिओमर** कहलाते हैं। वे त्रिविम समावयव जो एक-दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब नहीं होते, **डाइस्टीरियोमर** कहलाते हैं। एक किरेल अणु **ध्रुवण घूर्णक** होता है अर्थात् यह समतल-ध्रुवित प्रकाश के घूर्णन तल का घूर्णन कर सकता है। जो ऐनैन्टिओमर समतल-ध्रुवित प्रकाश के तल का दक्षिणावर्त दिशा में घूर्णन करता है, **दक्षिण ध्रुवण घूर्णक** कहलाता है (जिसे *d* अथवा वरीयतापूर्वक (+) द्वारा व्यक्त किया जाता है) और वह ऐनैन्टिओमर जो समतल-ध्रुवित प्रकाश के तल का वामावर्त दिशा में घूर्णन करता है, वाम ध्रुवण घूर्णक कहलाता है (जिसे *l* अथवा वरीयतापूर्वक (-) द्वारा व्यक्त किया जाता है)।

कोई भी **रेसिमिक मिश्रण** ध्रुवण अघूर्णक होता है और उसमें दोनों ऐनैन्टिओमरों की बराबर मात्रा होती है। किरेल केंद्र का विन्यास कॉन-इंगोल्ड-प्रेलॉग पद्धति द्वारा R अथवा S के रूप में व्यक्त किया जाता है। कुछ परिस्थितियों में विन्यास व्यक्त करने के लिए D, L पद्धति का भी प्रयोग किया जाता है। निरपेक्ष विन्यास को दो-विमाओं में व्यक्त करने वाला रेखा संकेत **फिशर प्रक्षेप सूत्र है**। रेसिमिक मिश्रण का दो शुद्ध ऐनैन्टिओमरों में पृथक्करण **विभेदन** कहलाता है। n किरेल केंद्रों वाले अणु के अधिकतम 2^n त्रिविम समावयव हो सकते हैं। परंतु जब अणु में दो या अधिक एक समान किरेल केंद्र हों तो यह नियम लागू नहीं होता है। ऐसे n = 2 वाले यौगिकों में केवल तीन त्रिविम समावयव होते हैं– एक *d, l* युग्म और एक **मेसो यौगिक**। एक मेसो यौगिक ध्रुवण अघूर्णक त्रिविम समावयव है जो अणु में आंतरिक तल अथवा सममिति केंद्र की उपस्थिति के कारण अकिरेल होता है।

किसी रासायनिक अभिक्रिया में, ध्रुवण अघूर्णक अभिकारक और ध्रुवण अघूर्णक अभिकर्मक द्वारा ध्रुवण-घूर्णक उत्पाद नहीं बन सकते। परंतु ध्रुवण-अघूर्णक पदार्थों से आरंभ करके ध्रुवण घूर्णक उत्पाद प्राप्त हो सकते हैं यदि अभिक्रिया को ध्रुवण-घूर्णक अभिकर्मक द्वारा उत्प्रेरित किया जाए। किसी किरेल अभिकर्मक अथवा उत्प्रेरक द्वारा अकिरेल अभिकारक को किरेल उत्पाद में परिवर्तित करने को **असममित प्रेरण** कहते हैं। त्रिविम रसायन विज्ञान **रासायनिक** और **जैव प्रक्रियाओं** में महत्त्वपूर्ण भूमिका निभाता है।

अभ्यास

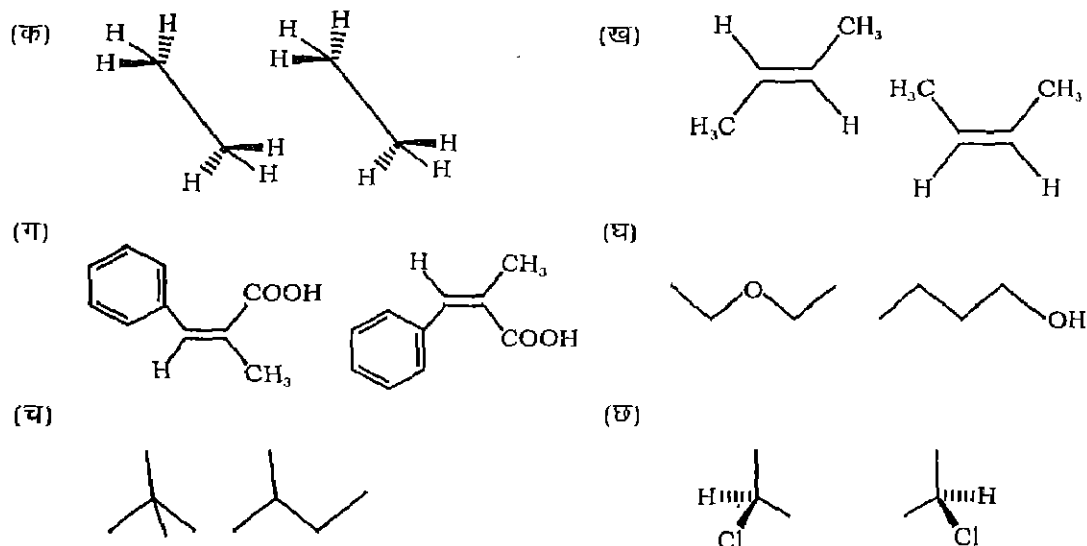
12.1 खुली शृंखला वाले अणुओं में कॉन्फ़ॉर्मेशन और विन्यास में क्या अंतर होता है ?

12.2 संरचना समावयव त्रिविम समावयवों से किस प्रकार भिन्न होते हैं ?

12.3 यौगिकों के निम्नलिखित युग्मों को संरचनात्मक समावयवों, ज्यामितीय समावयवों, कॉन्फ़ॉर्मेशनी समावयवों अथवा एक ही यौगिक के रूप में वर्गीकृत कीजिए:

(क) (ख)

(ग) (घ)

(च) (छ)

12.4 निम्नलिखित की व्याख्या कीजिए:

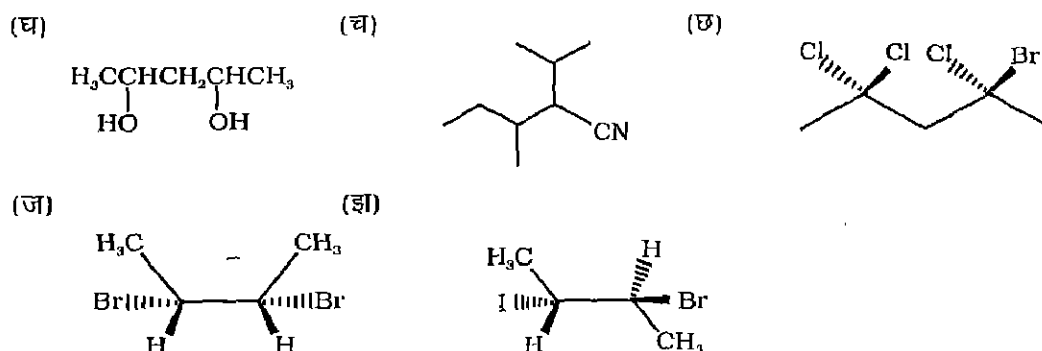
(क) समतल ध्रुवित प्रकाश (ख) ध्रुवण घूर्णकता (ग) दर्पण तल (घ) प्रतीपन केंद्र (च) असममित अणु (छ) अध्यारोपित हो सकने वाले दर्पण प्रतिबिंब (ज) R और S संकेत।

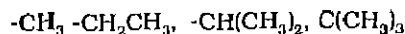
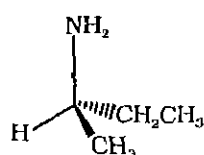
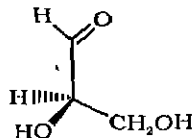
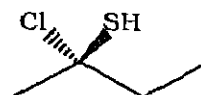
12.5 निम्नलिखित में अंतर बताइए : (क) $(\alpha)_{obs}$ और $[\alpha]_D$ (ख) किरेलिटी और किरेल केंद्र (ग) ऐनैन्टिओमर और डाइस्टीरियोमर (घ) रेसिमिक रूपांतरण और मेसो यौगिक

12.6 यदि किसी प्रतिदर्श की सांद्रता और ध्रुवणमापी नली की लंबाई दुगनी कर दी जाए तो α_{obs} क्या होगा? यदि प्रतिदर्श की सांद्रता और ध्रुवणमापी नली की लंबाई परिवर्तित की जाए तो क्या विशिष्ट घूर्णन भी परिवर्तित होगा?

12.7 निम्नलिखित अणुओं में यदि कोई किरेल केंद्र है तो उसकी उपस्थिति बताइए और उसे पहचानिए : (क) 2- ऐमीनोब्यूटेन (ख) 1, 2-डाइक्लोरोप्रोपेन (ग) 3-ब्रोमो-पेंट-1-ईन

(घ) $H_3CCHCH_2CHCH_3$ (HO, OH) (च) (छ)

(ज) (झ)

12.8 सबसे सरल किरेल ऐल्केन, ऐल्कीन और ऐल्काइन का वेज और डैश सूत्र लिखिए।

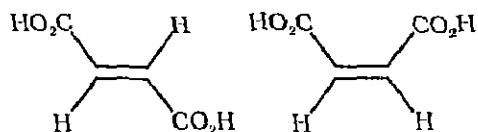
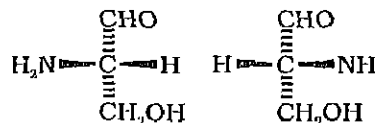
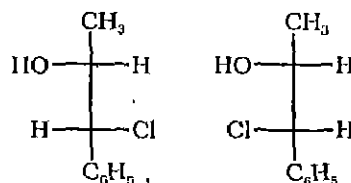
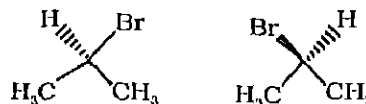
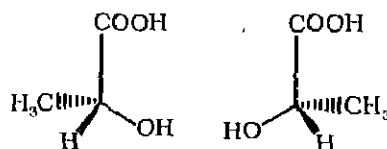
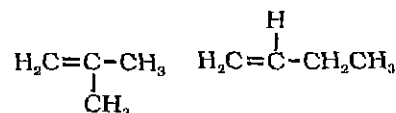
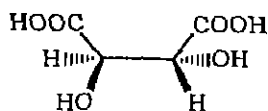
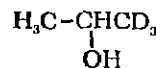
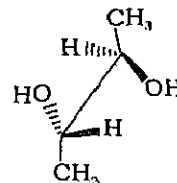
12.9 कॉन-इंगोल्ड- प्रेलॉग नियमों द्वारा निम्नलिखित के लिए वरीयता क्रम लिखिए:
$-CH_3$ $-CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$

12.10 निम्नलिखित यौगिकों का R और S विन्यास निर्धारित कीजिए:

12.11 (*R*)- और (*S*)-ब्यूटेन-2-ऑल का त्रिविमीय निरूपण आरेखित कीजिए।

12.12 यौगिकों के निम्नलिखित युग्मों में संबंध पहचानिए: क्या वे संरचना समावयव हैं, ऐनैन्टिओमर हैं, अथवा डाइस्टीरिओमर हैं?

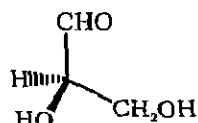
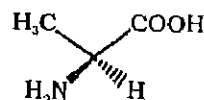
(क) (ख)

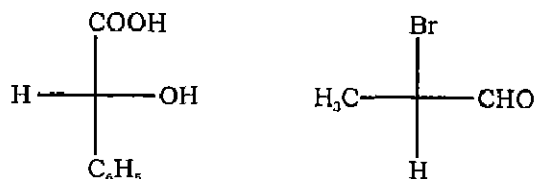
(ग) (घ)

(च) (छ)

$H_2C{=}C(CH_3){-}CH_3$ $H_2C{=}CH{-}CH_2CH_3$

12.13 निम्नलिखित में से कौन-से यौगिक ध्रुवण घूर्णकला प्रदर्शित करेंगे? अपने उत्तर का कारण बताइए।

12.14 2-ऐमीनोप्रोपेनोइक अम्ल और 3-आयोडोपेंटेन 2-ऑल के वेज और डैश तथा फिशर प्रक्षेप बनाइए। उनके संबंधित त्रिविम समावयवों के बीच त्रिविम रासायनिक संबंध के बारे में टिप्पणी कीजिए।

12.15 निम्नलिखित को रूपांतरित कीजिए:

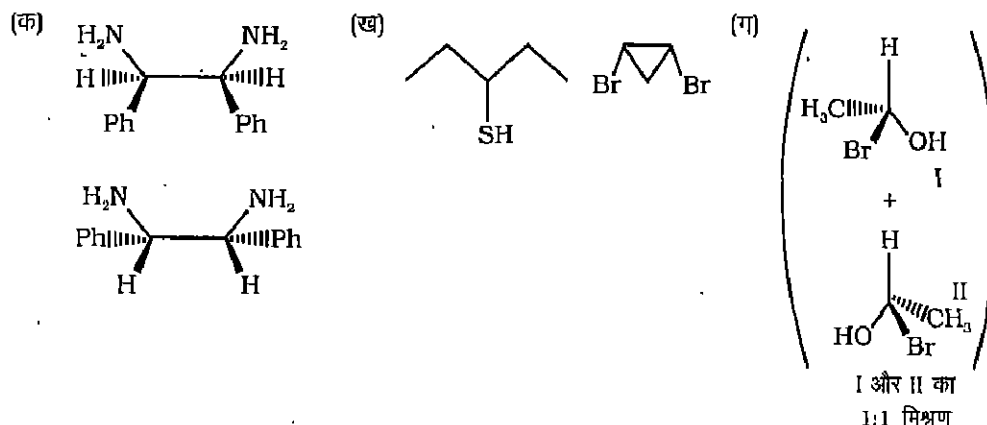
(क) वेज और डैश सूत्र को फिशर प्रक्षेप सूत्र में

(ख) फिशर प्रक्षेप सूत्र को वेज और डैश सूत्र में

COOH, H—OH, C_6H_5 Br, H_3C—CHO, H

12.16 व्याख्या कीजिए कि यौगिकों के निम्नलिखित युग्म ध्रुवण घूर्णकता क्यों नहीं दर्शाते हैं ?

(क) H_2N, NH_2, H, H, Ph, Ph; H_2N, NH_2, Ph, Ph, H, H

(ख) SH; Br, Br

(ग) H, H_3C, Br, OH (I) + H, CH_3, HO, Br (II)

I और II का 1:1 मिश्रण

12.17 C_5H_9Br आण्विक सूत्र वाले ध्रुवण घूर्णक असंतृप्त यौगिक की संरचनाएँ बनाइए जो H_2 के संकलन के बाद या तो ध्रुवण अघूर्णक हो जाता है अथवा ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित करता हो।

12.18 बताइए कि निम्नलिखित कथन सही हैं अथवा गलत। अपने उत्तर का कारण बताइए :

(क) *R* विन्यास वाला अणु सदैव दक्षिण ध्रुवण घूर्णक होता है।

(ख) किसी अणु में किरेल केंद्र होने पर भी वह ध्रुवण अघूर्णक हो सकता है।

(ग) यदि ध्रुवण अघूर्णक पदार्थ किरेल अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया करे तो ध्रुवण घूर्णक उत्पाद प्राप्त हो सकते हैं।

(घ) रासायनिक अभिक्रियाओं में, यदि किसी समावयव का S विन्यास से R विन्यास में परिवर्तन हुआ हो तो सदैव इसका अर्थ है कि विन्यास का प्रतीपन हुआ है।

(च) एक रेसिमिक मिश्रण समतल-ध्रुवित प्रकाश के घूर्णन तल का घूर्णन कर सकता है।

(छ) ऐसी संरचना सदैव अकिरेल होगी जिसमें असममिति केंद्र अनुपस्थित हो।

(ज) यदि *D* और *L* अथवा *R* और *S* विन्यासों को जाना जा सके तो यह बताना संभव होगा कि अणु समतल ध्रुवित प्रकाश के तल का किस ओर घूर्णन करेगा?

(झ) *dl* संकेत ध्रुवण अघूर्णक रेसिमिक रूपांतर को व्यक्त करता है।

12.19 (क) 2-क्लोरोप्रोपेन और लैक्टिक अम्ल ($CH_3CHOHCOOH$) के आण्विक मॉडल बनाइए और यह सत्यापित कीजिए कि पहला यौगिक अकिरेल है जबकि दूसरा किरेल है।

(ख) 2,3-डाइहाइड्रॉक्सीब्यूटेनोइक अम्ल और 2, 3-ब्यूटेनडाइऑल के आण्विक मॉडल बनाइए और डाइस्टीरियोमरी और मेसो रूपों को पहचानिए। यदि कोई सममिति तत्व उपस्थित हो तो उसे भी ढूँढिए।

एकक 13

ऑक्सीजन युक्त अभिलक्षकीय समूहों वाले कार्बनिक यौगिक-I (ऐल्कोहॉल, फ़ीनॉल एवं ईथर)

[ORGANIC COMPOUNDS WITH FUNCTIONAL GROUPS CONTAINING OXYGEN-I (ALCOHOLS, PHENOLS AND ETHERS)]

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप :

- ऐल्कोहॉलों, फ़ीनॉलों तथा ईथरों के आई.यू.पी.ए.सी. नामपद्धति के अनुसार नामकरण कर पाएँगे।
- (i) ऐल्डिहाइडों, कीटोनों और कार्बोक्सिलिक अम्लों; (ii) ऐल्कीनों; तथा (iii) ग्रीन्यार अभिकर्मकों से ऐल्कोहॉलों को बनाने की अभिक्रियाओं का वर्णन और व्याख्या कर सकेंगे।
- (i) ऐरिल सल्फ़ोनिक अम्लों; (ii) हैलोऐरीनों; तथा (iii) डाइऐज़ोनियम लवणों से फ़ीनॉलों को बनाने की अभिक्रियाओं का वर्णन तथा व्याख्या कर सकेंगे।
- (i) ऐल्कोहॉलों; तथा (ii) ऐल्किल हैलाइडों से ईथरों को बनाने की अभिक्रियाओं का वर्णन और व्याख्या कर सकेंगे।
- ऐल्कोहॉलों, फ़ीनॉलों और ईथरों के भौतिक गुणधर्मों को उनकी संरचनाओं के साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे।
- मेथैनॉल, एथानॉल, एथेन-1,2-डाइऑल, प्रोपेन-1, 2, 3- ट्राइऑल और फ़ीनॉल को बनाने की व्यापारिक विधियों के रसायन और उनके उपयोगों का वर्णन कर सकेंगे।
- व्यापारिक दृष्टि से महत्त्वपूर्ण कुछ ईथरों के नाम और उनके उपयोग बता सकेंगे।

"रसायन विज्ञान रोगों के निदान, नाशकजीवों के नियंत्रण और सर्व कल्याण को बढ़ावा देने हेतु यौगिकों के बनाने में प्रयुक्त हो सकता है।"

कक्षा XI में आपने पढ़ा कि कार्बनिक यौगिक में उपस्थित अभिलक्षकीय समूह कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फ़र एवं हैलोजेन में से एक अथवा अधिक तत्वों द्वारा बने होते हैं। ऑक्सीजन युक्त अभिलक्षकीय समूहों के यौगिकों के महत्त्वपूर्ण वर्ग ऐल्कोहॉल, फ़ीनॉल, ईथर, ऐल्डिहाइड, कीटोन, कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं उनके व्युत्पन्न हैं (कक्षा XI, सारणी 14.4)। इस एकक में, हम यौगिकों के तीन वर्गों (i) ऐल्कोहॉलों; (ii) फ़ीनॉलों; तथा (iii) ईथरों के रसायन की परिचर्चा करेंगे।

ऐल्कोहॉलों में एक अथवा अधिक हाइड्रॉक्सिल (-OH) समूह ऐलिफ़ैटिक कार्बन परमाणु (परमाणुओं) से सीधे जुड़ा (जुड़े) होता (होते) हैं जबकि फ़ीनॉल में -OH समूह ऐरिल कार्बन परमाणु (परमाणुओं) से सीधे जुड़ा (जुड़े) होता है (होते हैं)। ईथर में, ऑक्सीजन परमाणु दो ऐल्किल अथवा एक ऐल्किल, एक ऐरिल अथवा दो ऐरिल समूहों के दो कार्बन परमाणुओं से जुड़ा होता है। ऐल्कोहॉल, फ़ीनॉल और ईथर के सरलतम उदाहरण क्रमशः मेथैनॉल (CH_3-OH), फ़ीनॉल (C_6H_5-OH) और मेथॉक्सीमेथैन ($CH_3 - O - CH_3$) हैं।

इन तीनों वर्गों के यौगिकों के हमारे दैनिक जीवन तथा उद्योगों में महत्त्वपूर्ण अनुप्रयोग हैं। उदाहरण के लिए एथेनॉल (C_2H_5OH) जो एक सरल ऐल्कोहॉल है, परिशोधित स्पिरिट (rectified spirit) के रूप में एक पूर्तिरोधी (antiseptic) की तरह विस्तृत रूप में उपयोग में लाया जाता है। यह ऐल्कोहॉली पेय पदार्थों का एक महत्त्वपूर्ण घटक होता है और लैकर (lacquer), वार्निश और सुगंधों (perfumes) में विलायक की तरह विस्तृत रूप में प्रयुक्त होता है। साधारण फ़ीनॉल (C_6H_5OH) एक पूर्तिरोधी होता है। एक अन्य फ़ीनॉलिक यौगिक, हेक्साक्लोरोफ़ीन अनेक मुख-प्रक्षालित्रों (mouth washes), गंधहरक (deodorant),

साबुनों तथा औषधीय त्वचा-निर्मलकों (medicinal skin cleaners) का एक घटक होता है। एथॉक्सीएथेन ($C_2H_5OC_2H_5$) जो कि एक सरल ईथर है, एक लंबे समय से निश्चेतक (anaesthetic) की भाँति प्रयुक्त होता रहा है। इसका विलायक और अभिक्रिया माध्यम के रूप में भी विस्तृत रूप में उपयोग होता है।

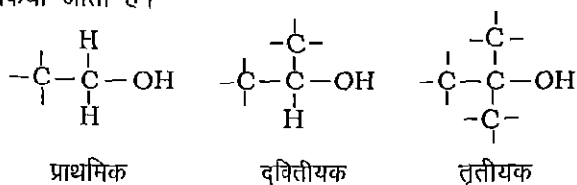
कुछ ऐल्कोहॉल, फ़ीनॉल और ईथर प्रकृति में पाए जाते हैं तथा अपनी रुचिकर गंध के कारण सुगंधों (perfumes) एवं सुरुचिकों (flavours) को बनाने में उपयोगी होते हैं। उदाहरणार्थ, गुलाब और जिरेनियम के फूलों की सुरभि उनमें उपस्थित असंतृप्त ऐल्कोहॉल – सिट्रोनेलॉल ($(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}OH$) तथा जिरेनिऑल ($(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2OH$) – के कारण होती है।

दूसरे अन्य वर्गों जैसे ऐल्केन, हैलोऐल्केन, ईथर, ऐल्डिहाइड, कीटोन, कार्बोक्सिलिक अम्ल आदि के कार्बनिक यौगिकों को बनाने के लिए ऐल्कोहॉलों का आरंभिक पदार्थ के रूप में उपयोग किया जाता है। फ़ीनॉलों जैसे फ़ीनॉल और क्रीसॉल का उपयोग रंजकों और रेजिनों (बैकेलाइट) के उत्पादन में होता है। अब हम यौगिकों के इन वर्गों के रसायन की परिचर्चा करेंगे।

13.1 वर्गीकरण (Classification)

ऐल्कोहॉलों को –OH समूह से जुड़े कार्बन के अनुसार प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐल्कोहॉलों में वर्गीकृत किया जाता है।

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-OH \qquad -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{-\overset{|}{C}-}{\underset{H}{C}}-OH \qquad -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{-\overset{|}{C}-}{\underset{-\underset{|}{C}-}{C}}-OH$$

प्राथमिक   द्वितीयक   तृतीयक

प्राथमिक ऐल्कोहॉलों में –OH समूह संयुक्त कार्बन केवल एक और कार्बन परमाणु से जुड़ा होता है। जैसे – एथानॉल (CH_3CH_2OH)। द्वितीयक ऐल्कोहॉलों में, –OH समूह संयुक्त कार्बन परमाणु से दो अन्य कार्बन परमाणु जुड़े होते हैं; जैसे– प्रोपेन -2-ऑल ($CH_3{-}CH(OH){-}CH_3$) में। तृतीयक ऐल्कोहॉलों में, –OH समूह संयुक्त कार्बन परमाणु से तीन और कार्बन परमाणु जुड़े होते हैं; जैसे – 2-मेथिलप्रोपेन-2- ऑल ($CH_3{-}C(CH_3)(OH){-}CH_3$)।

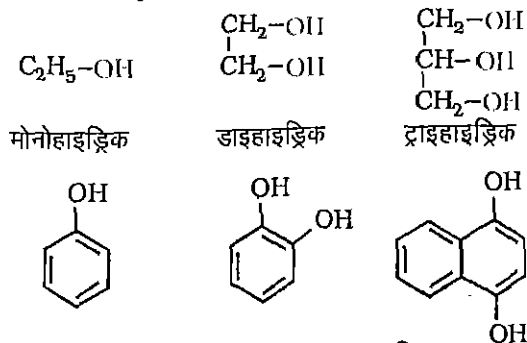
ऐल्कोहॉलों और फ़ीनॉलों को उनके अणुओं में उपस्थित एक, दो अथवा तीन –OH समूहों की संख्या के अनुसार, क्रमशः मोनोहाइड्रिक, डाइहाइड्रिक अथवा ट्राइहाइड्रिक के रूप में भी वर्गीकृत किया जाता है।

$C_2H_5{-}OH$ — मोनोहाइड्रिक

$CH_2{-}OH$ / $CH_2{-}OH$ — डाइहाइड्रिक

$CH_2{-}OH$ / $CH{-}OH$ / $CH_2{-}OH$ — ट्राइहाइड्रिक

OH (फ़ीनॉल) — मोनोहाइड्रिक

OH, OH (बेंज़ीन) तथा OH, OH (नैफ्थेलीन) — डाइहाइड्रिक

ईथरों में यदि ऑक्सीजन अणु से जुड़े दो एल्काइल अथवा ऐरिल समूह एकसमान हों तो उन्हें **सरल** अथवा **सममित** ईथर कहते हैं और यदि ये दोनों समूह भिन्न-भिन्न हों तो ईथर को **मिश्रित** अथवा **असममित** ईथर कहते हैं। अतः $C_2H_5OC_2H_5$ एक सरल अथवा सममित ईथर है, जबकि $C_2H_5OCH_3$ या $C_2H_5OC_6H_5$ एक मिश्रित अथवा असममित ईथर है।

13.2 नामपद्धति (Nomenclature)

(i) ऐल्कोहॉल (Alcohols)

सरल ऐल्कोहॉलों के सामान्य नाम हाइड्रॉक्सिल समूह से जुड़े एल्काइल समूह के नाम के साथ ऐल्कोहॉल शब्द लगाकर प्राप्त किए जाते हैं। उदाहरणार्थ CH_3OH का सामान्य नाम मेथिल ऐल्कोहॉल है।

पॉलिहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों के नाम लिखने के लिए ऐल्केन का नाम वैसे ही रखा जाता है और अंग्रेजी में लिखे उसके नाम का अंतिम *-e* वर्ण हटाया नहीं जाता है। कार्बन परमाणुओं पर –OH समूह की स्थिति ऐल्केन के नाम के पश्चात् स्थानकों (locants) को लिखकर इंगित की जाती है। हाइड्रॉक्सिल समूहों की संख्या -ऑल अनुलग्न से पहले गुणात्मक पूर्वलग्न डाइ, ट्राइ, टेट्रा आदि लगाकर व्यक्त की जाती है। सारणी 13.1 में कुछ चयनित ऐल्कोहॉलों के सामान्य एवं आई.यू.पी.ए.सी. नाम दिए गए हैं।

(ii) फ़ीनॉल (Phenols)

बेंज़ीन का सरलतम हाइड्रॉक्सिल व्युत्पन्न फ़ीनॉल है। फ़ीनॉल नाम आई.यू.पी.ए.सी. द्वारा भी अनुमत है। टॉलूईन के हाइड्रॉक्सिल व्युत्पन्नों को ऑर्थो-, मैटा- एवं पैरा-क्रीसॉल कहते हैं।

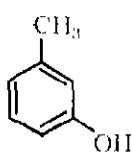
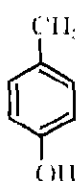
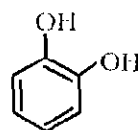
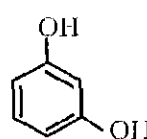
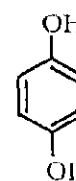
सारणी 13.1 : कुछ ऐल्कोहॉलों के सामान्य एवं आई.यू.पी.ए.सी. नाम

यौगिक	सामान्य नाम	आई.यू.पी.ए.सी. नाम
CH_3OH	मेथिल ऐल्कोहॉल	मेथैनॉल
C_2H_5-OH	एथिल ऐल्कोहॉल	एथानॉल
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	n-प्रोपाइल ऐल्कोहॉल	प्रोपेन-1-ऑल
$CH_3-CH(OH)-CH_3$	आइसोप्रोपाइल ऐल्कोहॉल	प्रोपेन-2-ऑल
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	n-ब्यूटाइल ऐल्कोहॉल	ब्यूटेन-1-ऑल
$CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3$	द्वितीयक–ब्यूटाइल ऐल्कोहॉल	ब्यूटेन-2-ऑल
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2OH$	आइसोब्यूटाइल ऐल्कोहॉल	2-मेथिल प्रोपेन-1-ऑल
$CH_3-C(CH_3)_2-OH$	तृतीयक ब्यूटाइल ऐल्कोहॉल	2-मेथिलप्रोपेन-2-ऑल
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(OH)-CH_3$	—	4-मेथिलपेंटेन-2-ऑल
$CH_2(OH)-CH_2(OH)$	एथिलीन ग्लाइकॉल	एथेन-1,2-डाइऑल
$CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2(OH)$	—	ब्यूटेन -1,3-डाइऑल
$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$	ग्लिसरॉल	प्रोपेन -1,2,3-ट्राइऑल

फ़ीनॉल ऑर्थो-क्रीसॉल मेटा-क्रीसॉल पैरा-क्रीसॉल

आई.यू.पी.ए.सी. नाम :

फ़ीनॉल 2-मेथिल-फ़ीनॉल 3-मेथिल-फ़ीनॉल 4-मेथिल-फ़ीनॉल

बेंज़ीन के डाइहाइड्रॉक्सी व्युत्पन्नों को 1,2-, 1,3- और 1,4-बेंज़ीनडाइऑल कहते हैं।

कैटिकोल रिसॉर्सिनॉल हाइड्रोक्विनोन

1,2-बेंज़ीनडाइऑल 1,3-बेंज़ीनडाइऑल 1,4-बेंज़ीनडाइऑल

ऊपर दी गई संरचनाओं में आई.यू.पी.ए.सी. नाम साधारण नामों के नीचे दिए गए हैं।

(iii) ईथर (Ethers)

ईथरों के साधारण नाम ऐल्किल अथवा ऐरिल समूहों के नामों

को अंग्रेजी अक्षरों के अक्षरात्मक (alphabetical) क्रम में अलग-अलग लिखकर और उनके बाद **ईथर** शब्द लगाकर दिए जाते हैं। उदाहरण के लिए, $CH_3OC_2H_5$ एथिल मेथिल ईथर है।

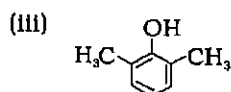
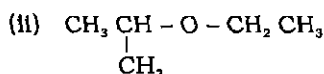
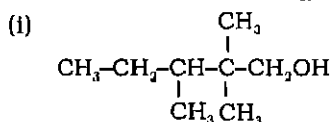
आई.यू.पी.ए.सी. नामपद्धति में, ईथरों को हाइड्रोकार्बनों का व्युत्पन्न माना जाता है जिनमें एक हाइड्रोजन परमाणु एल्कॉक्सी (-OR) समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है। इनमें बड़े ऐल्किल (R) समूह को मूल हाइड्रोकार्बन माना जाता है। ईथरों के साधारण नामों और आई.यू.पी.ए.सी. नामों के कुछ उदाहरण सारणी 13.2 में दिए गए हैं।

उदाहरण 13.1

निम्नलिखित यौगिकों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम दीजिए:

(i) $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-CH_2OH$

(ii) $CH_3\,CH(CH_3) - O - CH_2\,CH_3$

(iii) OH, H_3C, CH_3 (2,6-स्थितियों पर CH_3 युक्त बेंजीन वलय पर OH)

हल

(i) 2,2,3- ट्राइमेथिलपेंटेन–1-ऑल

(ii) 1-एथॉक्सी -1- मेथिलएथेन

(iii) 2,6- डाइमेथिलफ़ीनॉल

13.3 अभिलक्षकीय समूहों की संरचना (Structures of Functional Groups)

ऐल्कोहॉलों में –OH समूह का ऑक्सीजन sp^3 संकरित कार्बन के साथ सिग्मा (σ) आबंध द्वारा जुड़ा होता है। यह सिग्मा आबंध कार्बन के sp^3- संकरित कक्षक और ऑक्सीजन के sp^3- संकरित कक्षक के अतिव्यापन द्वारा बनता है। चित्र 13.1 में मेथेनॉल में आबंधन को प्रदर्शित किया गया है।

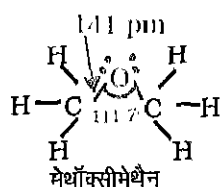
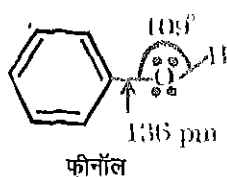
ऐल्कोहॉलों में $C\hat{O}H$ आबंध कोण चतुष्फलकीय कोण (109^0-28′) से थोड़ा-सा कम होता है। ऐसा ऑक्सीजन के असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच प्रतिकर्षण के कारण होता है। फ़ीनॉलों में –OH समूह ऐरोमैटिक वलय के sp^2- संकरित कार्बन के साथ जुड़ा होता है। फ़ीनॉल में $C\hat{O}H$ आबंध कोण 109^0 होता है। फ़ीनॉल में कार्बन-ऑक्सीजन आबंध लंबाई (136 pm) मेथैनॉल में इस लंबाई से थोड़ी कम होती है। ऐसा ऑक्सीजन के असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म के ऐरोमैटिक वलय के साथ संयुग्मन से प्राप्त आंशिक द्वि-आबंध लक्षण के कारण होता है।

ईथरों में, चार इलेक्ट्रॉन युग्म - दो आबंधी इलेक्ट्रॉन युग्म और दो अनाबंधी इलेक्ट्रॉन युग्म, ऑक्सीजन के आस-पास लगभग चतुष्फलकीय रूप में व्यवस्थित होते हैं। दो बड़े R समूहों के बीच अन्योन्य प्रतिकर्षण के कारण आबंध कोण $C\hat{O}H$ चतुष्फलकीय कोण से थोड़ा अधिक होता है। ईथरों में C-O आबंध लंबाई (141 pm) ऐल्कोहॉलों में C-O आबंध लंबाई के लगभग समान होती है।

सारणी 13.2 : कुछ ईथरों के साधारण और आई.यू.पी.ए.सी. नाम

यौगिक	साधारण नाम	आई.यू.पी.ए.सी. नाम
CH_3OCH_3	डाइमेथिल ईथर	मेथॉक्सीमेथैन
$C_2H_5OC_2H_5$	डाइएथिल ईथर	एथॉक्सीएथेन
$CH_3OC_3H_7$	मेथिल n- प्रोपिल ईथर	1-मेथॉक्सीप्रोपेन
$C_6H_5OC_2H_5$	एथिल फ़ेनिल ईथर	एथॉक्सीबेंज़ीन
$C_6H_5OC_7H_{15}$	हेप्टिल फ़ेनिल ईथर	1-फ़ीनॉक्सीहेप्टेन
$CH_3O-CH(CH_3)-CH_3$	—	2-मेथॉक्सीप्रोपेन
$C_6H_5-O-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	—	3-मेथिलब्यूटॉक्सीबेंज़ीन
CH_3-O-CH_2-CH_2-OCH_3	—	1,2-डाइमेथॉक्सीएथेन

109° H 136 pm
फ़ीनॉल

141 pm H H H—C 111.7° C—H H H
मेथॉक्सीमेथैन

13.4 ऐल्कोहॉल और फ़ीनॉल (Alcohols And Phenols)

13.4.1 ऐल्कोहॉल (Alcohols)

विरचन (Preparation)

ऐल्कोहॉल कई विधियों द्वारा संश्लेषित किए जाते हैं।

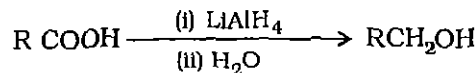
1. ऐल्डिहाइडों और कीटोनों से : ऐल्डिहाइडों और कीटोनों को उनके संगत ऐल्कोहॉलों में निम्न प्रकार से अपचयित किया जा सकता है।

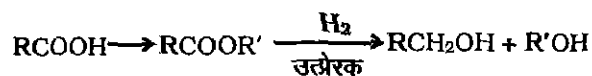
(क) उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन का संकलन (उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण) सूक्ष्म विभाजित प्लैटिनम, पैलेडियम, निकैल और रूथिनियम जैसे उत्प्रेरकों की उपस्थिति में हाइड्रोजन का संकलन, तथा (ख) ऐल्डिहाइडों और कीटोनों की रासायनिक अभिकर्मकों जैसे - सोडियम बोरोहाइड्रॉइड (सोडियम टेट्राहाइड्रिडोबोरेट (III), $NaBH_4$) अथवा लीथियम ऐलूमिनियम हाइड्रॉइड (लीथियम टेट्राहाइड्रिडोऐलूमिनेट (III), $LiAlH_4$) के साथ अभिक्रिया द्वारा। ऐल्डिहाइड प्राथमिक ऐल्कोहॉल देते हैं, जबकि कीटोन द्वितीयक ऐल्कोहॉल देते हैं।

$$RCHO + H_2 \xrightarrow{Pd} RCH_2OH$$

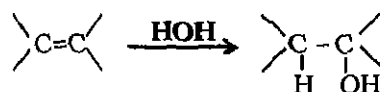
$$RCOR' + H_2 \xrightarrow{NaBH_4} R-\underset{\substack{|\\OH}}{CH}-R'$$

2. कार्बोक्सिलिक अम्लों और एस्टरों के अपचयन से : कार्बोक्सिलिक अम्लों को प्रबल अपचायकों जैसे, लीथियम ऐलूमिनियम हाइड्राइड के साथ प्राथमिक ऐल्कोहॉलों में अपचयित किया जाता है।

$$R\,COOH \xrightarrow[(ii)\ H_2O]{(i)\ LiAlH_4} RCH_2OH$$

प्राप्त ऐल्कोहॉल की अतिउत्तम लब्धि होती है। $LiAlH_4$ एक महँगा अभिकर्मक है, अतः इसका प्रयोग केवल विशेष रासायनों को बनाने के लिए किया जाता है। व्यापारिक स्तर पर उत्पादन के लिए कार्बोक्सिलिक अम्लों को पहले एस्टर में परिवर्तित कर लेते हैं, तत्पश्चात् उनको ऐल्कोहॉलों में अपचयनित करते हैं। इस अपचयन के लिए (i) उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण-उत्प्रेरक की उपस्थिति में हाइड्रोजन का उपयोग किया जाता है अथवा (ii) सोडियम और ऐल्कोहॉल का उपयोग किया जाता है।

$$RCOOH \longrightarrow RCOOR' \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{H_2} RCH_2OH + R'OH$$

3. ऐल्कीनों से

(i) *जलयोजन* : तनु H_2SO_4 की उपस्थिति में ऐल्कीनों के जलयोजन (hydration) (द्वि-आबंध पर जल के संकलन) से ऐल्कोहॉल-प्राप्त होते हैं।

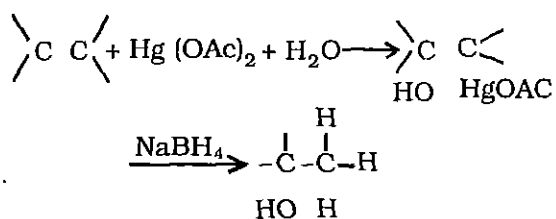
$$>C=C< \xrightarrow{HOH} >\underset{\substack{|\\H}}{C}-\underset{\substack{|\\OH}}{C}<$$

द्वि-आबंध पर जल का संकलन मॉर्कोनिकॉफ़ नियम के अनुसार होता है। उद्योगों में, हाइड्रोकार्बनों के भंजन (cracking) द्वारा प्राप्त ऐल्कीन को 353 K ताप और

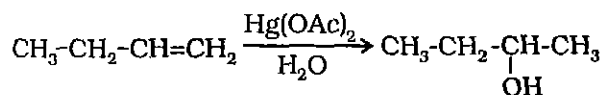
चित्र 13.1 मेथिल समूह ($-CH_3$) के कार्बन के sp^3 कक्षक एवं हाइड्रॉक्सिल (-OH) समूह की ऑक्सीजन् के sp^3 कक्षक के अतिव्यापन से बने आबंध के द्वारा मेथैनॉल बनता है।

30 वायुमंडलीय दाब पर सल्फ्यूरिक अम्ल में प्रवाहित करके उसको अवशोषित करा दिया जाता है। इस प्रकार से प्राप्त अम्ल को तनु करके भाप-उपचार द्वारा ऐल्कोहॉल को विमुक्त किया जाता है।

(ii) *ऑक्सीपारद निवेशन–विपारद निवेशन* (*oxymercuration-demercuration*): ऐल्कीन जल की उपस्थिति में मर्क्यूरिक ऐसीटेट से अभिक्रिया करके हाइड्रॉक्सी मर्क्यूरियल यौगिक बनाते हैं, जिनको सोडियम बोरोहाइड्रॉइड द्वारा ऐल्कोहॉलों में अपचयित किया जाता है।

$$>C=C< + Hg(OAc)_2 + H_2O \longrightarrow >\underset{HO}{C}-\underset{HgOAC}{C}<$$

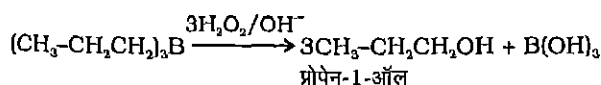
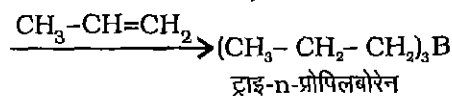
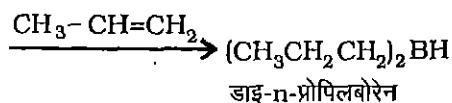
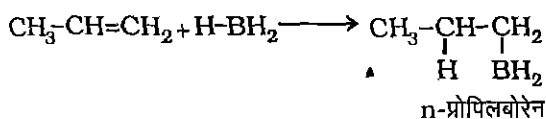
$$\xrightarrow{NaBH_4} -\underset{HO}{\overset{|}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$$

यह अभिक्रिया तीव्र गति से संपन्न होती है तथा इससे उच्च लब्धि में ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं। प्राप्त ऐल्कोहॉल ऐल्कीन पर मार्कोनिकॉफ़ नियम के अनुसार जल के संकलन के अनुरूप होते हैं।

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow[H_2O]{Hg(OAc)_2} CH_3-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_3$$

(iii) *हाइड्रोबोरॉनन* (*Hydroboration*): डाइबोरेन, B_2H_6 एक इलेक्ट्रॉन-न्यून अणु है। यह एक इलेक्ट्रॉन स्नेही की तरह कार्य करता है एवं ऐल्कीनों के साथ अभिक्रिया करके ऐल्किलबोरेन, R_3B बनाता है। ये ऐल्किलबोरेन क्षार की उपस्थिति में, हाइड्रोजन परॉक्साइड द्वारा ऑक्सीकृत होकर ऐल्कोहॉल प्रदान करते हैं।

$$CH_3-CH=CH_2 + H-BH_2 \longrightarrow CH_3-\underset{H}{CH}-\underset{BH_2}{CH_2}$$
n-प्रोपिलबोरेन

$$\xrightarrow{CH_3-CH=CH_2} (CH_3CH_2CH_2)_2BH$$
डाइ-n-प्रोपिलबोरेन

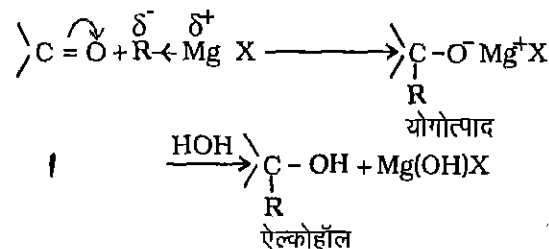
$$\xrightarrow{CH_3-CH=CH_2} (CH_3-CH_2-CH_2)_3B$$
ट्राइ-n-प्रोपिलबोरेन

$$(CH_3-CH_2CH_2)_3B \xrightarrow{3H_2O_2/OH^-} 3CH_3-CH_2CH_2OH + B(OH)_3$$
प्रोपेन-1-ऑल

प्रत्येक संकलन चरण में, बोरॉन अणु उस sp^2 संकरित कार्बन परमाणु पर जुड़ता है, जिस पर पहले से अधिक हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित होते हैं। द्वि-आबंध के दूसरे कार्बन परमाणु पर बोरॉन परमाणु से एक हाइड्रोजन स्थानांतरित होता है। अतः यह प्रति-मार्कोनिकॉफ़ संकलन है। ट्राइऐल्किल बोरेन के उपचयन के समय बोरॉन -OH समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है। ऐल्कोहॉल की लब्धि अति उत्तम होती है तथा इसे सुगमतापूर्वक, विलगित किया जा सकता है।

4. ग्रीन्यार अभिकर्मकों (Grignard reagents) द्वारा : ग्रीन्यार अभिकर्मक (RMgX) ऐल्किल अथवा ऐरिलमैग्नीशियम हैलाइड होते हैं (कक्षा XI, एकक 17)। ग्रीन्यार अभिकर्मकों में C⟵Mg आबंध एक बहुत अधिक ध्रुवीय आबंध होता है क्योंकि धन विद्युती मैग्नीशियम की तुलना में कार्बन ऋण विद्युती होता है। C⟵Mg आबंध की इस ध्रुवीय प्रकृति के कारण, कार्बनिक संश्लेषण में ग्रीन्यार अभिकर्मक बहुत उपयोगी अभिकर्मक होते हैं।

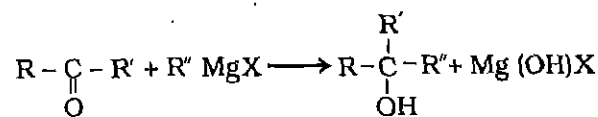
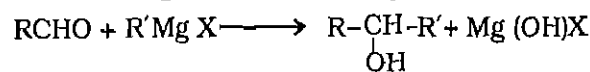
ग्रीन्यार अभिकर्मकों की ऐल्डिहाइडों और कीटोनों के साथ अभिक्रिया द्वारा ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं।

$$>C=\overset{\delta^-}{O} + \overset{\delta^+}{R \leftarrow Mg}\ X \longrightarrow >\underset{R}{C}-O^-\,Mg^+X$$
योगोत्पाद

$$\xrightarrow{HOH} >\underset{R}{C}-OH + Mg(OH)X$$
ऐल्कोहॉल

मैग्नीशियम लवण जल के साथ अभिक्रिया कर ऐल्कोहॉल देता है। कुल परिणाम यह होता है कि ग्रीन्यार अभिकर्मक का ऐल्किल समूह कार्बोनिल समूह के कार्बन परमाणु पर तथा हाइड्रोजन, ऑक्सीजन पर जुड़ता है। अतः संपूर्ण अभिक्रिया निम्न प्रकार से प्रदर्शित करते हैं:

$$HCHO + RMgX \rightarrow RCH_2OH + Mg(OH)X$$

$$RCHO + R'MgX \longrightarrow R-\underset{OH}{CH}-R' + Mg(OH)X$$

$$R-\underset{O}{\overset{}{\underset{\|}{C}}}-R' + R''MgX \longrightarrow R-\underset{OH}{\overset{R'}{C}}-R'' + Mg(OH)X$$

आप देख सकते हैं कि फॉर्मेल्डीहाइड के साथ प्राथमिक ऐल्कोहॉल, किसी अन्य ऐल्डिहाइड के साथ द्वितीयक ऐल्कोहॉल तथा कीटोन के साथ तृतीयक ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं।

उदाहरण 13.2

निम्नलिखित अभिक्रियाओं के संभव उत्पादों की संरचना और उनके आई.यू.पी.ए.सी. नाम दीजिए:

(क) ब्यूटेनैल का उत्प्रेरकी अपचयन
(ख) ब्यूट-1-ईन का हाइड्रोबोरॉनन
(ग) तनु सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में प्रोपीन का जलयोजन
(घ) प्रोपेनोन की मेथिलमैग्नीशियम ब्रोमाइड के साथ अभिक्रिया एवं तत्पश्चात् योगोत्पाद का जल-अपघटन।

हल

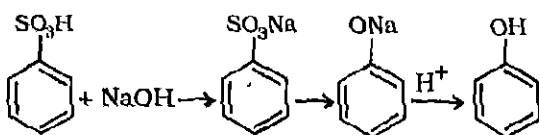
(क) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ ब्यूटेन-1-ऑल
(ख) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ ब्यूटेन-1-ऑल
(ग) $CH_3-CH(OH)-CH_3$ प्रोपेन-2-ऑल
(घ) $CH_3-C(CH_3)_2-OH$ 2-मेथिलप्रोपेन-2-ऑल

13.4.2 फ़ीनॉल

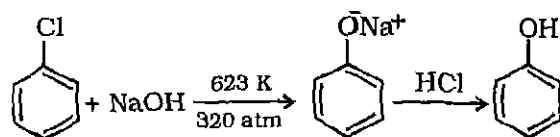
फ़ीनॉल को सर्वप्रथम उन्नीसवीं शताब्दी के प्रारंभ में कोलतार से विलगित किया गया। आजकल फ़ीनॉल का व्यापारिक उत्पादन संश्लेषण द्वारा किया जाता है। प्रयोगशाला में फ़ीनॉल को बेंज़ीन के व्युत्पन्नों से निम्नलिखित में से किसी भी विधि से प्राप्त किया जा सकता है।

1. ऐरिल सल्फ़ोनिक अम्लों से

ऐरिल सल्फ़ोनिक अम्ल (कक्षा XI, एकक 15) गलित सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ 570-620 K ताप पर गर्म करने से संगत फ़ीनॉल देते हैं।

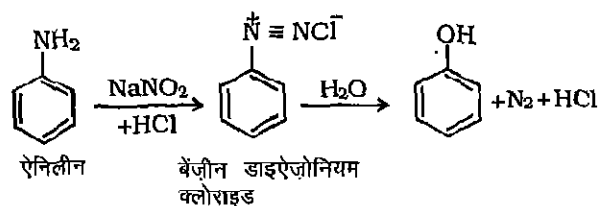
$$C_6H_5SO_3H + NaOH \longrightarrow C_6H_5SO_3Na \longrightarrow C_6H_5ONa \xrightarrow{H^+} C_6H_5OH$$

2. हैलोऐरीनों से

क्लोरोबेंज़ीन का NaOH के साथ 623 K ताप एवं 320 वायुमंडलीय दाब पर जल-अपघटन होता है, जिससे प्राप्त सोडियम फ़ीनॉक्साइड के अम्लीकरण द्वारा फ़ीनॉल प्राप्त होता है।

$$C_6H_5Cl + NaOH \xrightarrow[320\ atm]{623\ K} C_6H_5\bar{O}Na^+ \xrightarrow{HCl} C_6H_5OH$$

3. डाइऐज़ोनियम लवणों के जल-अपघटन द्वारा

प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन की निम्न ताप पर नाइट्रस अम्ल ($NaNO_2 + HCl$) के साथ अभिक्रिया द्वारा डाइऐज़ोनियम लवण प्राप्त होता है। डाइऐज़ोनियम लवण तनु अम्ल के साथ विवेचित करने पर जल अपघटित होकर फ़ीनॉल देते हैं।

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[+HCl]{NaNO_2} C_6H_5\overset{+}{N} \equiv N\bar{Cl} \xrightarrow{H_2O} C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

ऐनिलीन — बेंज़ीन डाइऐज़ोनियम क्लोराइड

13.4.3 भौतिक गुणधर्म (Physical Properties)

ऐल्कोहॉल एवं फ़ीनॉल में दो भाग विद्यमान होते हैं, एक ऐल्किल/ऐरिल समूह तथा दूसरा हाइड्रॉक्सिल समूह। ऐल्कोहॉलों एवं फ़ीनॉलों के गुणधर्म –OH समूह के कारण होते हैं। ऐल्किल और ऐरिल समूह इन गुणधर्मों को कुछ सीमा तक प्रभावित करते हैं।

ऐल्कोहॉलों और फ़ीनॉलों के क्वथनांक कार्बन परमाणुओं की संख्या में वृद्धि के साथ (वांडर वाल बलों में वृद्धि) बढ़ते हैं। एल्कोहॉलों में, शाखन के बढ़ने के साथ-साथ (पृष्ठ क्षेत्रफल घटने के कारण वांडर वाल बलों में कमी) क्वथनांक कम हो जाते हैं।

ऐल्कोहॉलों और फ़ीनॉलों में –OH समूह का हाइड्रोजन, ऋण विद्युती ऑक्सीजन के साथ आबंधित होता है। अतः यह हाइड्रोजन-आबंध निर्मित करने में सक्षम होता है, जैसा कि नीचे प्रदर्शित किया गया है।

$$R-O(H)\cdots H-O(R)\cdots H-O(R)\cdots H-O(R)$$

$$H-O(C_6H_5)\cdots H-O(C_6H_5)\cdots H-O(C_6H_5)\cdots$$

लगभग समान आण्विक द्रव्यमान वाले अन्य वर्गों जैसे हाइड्रोकार्बनों, ईथरों और हैलोऐल्केनों/हैलोऐरीनों के यौगिकों की तुलना में अंतराअणुक हाइड्रोजन आबंधन के कारण ऐल्कोहॉलों और फ़ीनॉलों के क्वथनांक उच्चतर होते हैं। ऐल्कोहॉलों और फीनॉलों की जल में विलेयता उनकी जल के अणुओं के साथ हाइड्रोजन आबंधन बनाने की क्षमता के कारण होती है। यह विलेयता जलविरोधी (hydrophobic) समूह (R) के आकार के बढ़ने के साथ घटती है।

$$R{-}\underset{H}{O}\cdots H{-}\overset{H}{O}\cdots H{-}\underset{R}{O}\cdots H{-}\overset{H}{O}\cdots$$

उदाहरण 13.3

निम्नलिखित यौगिकों को उनके क्वथनांकों के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित कीजिए:

(क) पेंटेन-1-ऑल, ब्यूटेन-1-ऑल, ब्यूटेन-2-ऑल, एथानॉल, प्रोपेन-1-ऑल, मेथैनॉल

(ख) पेंटेन-1-ऑल, n-ब्यूटेन, पेंटैनैल, एथॉक्सीएथेन

हल

(क) मेथैनॉल, एथानॉल, प्रोपेन-1-ऑल, ब्यूटेन-2-ऑल, ब्यूटेन-1-ऑल, पेंटेन-1-ऑल

(ख) n-ब्यूटेन, एथॉक्सीएथेन, पेंटैनैल और पेंटेन-1-ऑल

13.4.4 रासायनिक अभिक्रियाएँ

ऐल्कोहॉलों तथा फीनॉलों के -OH समूह की अभिक्रियाओं को दो वर्गों में बाँटा जा सकता है:

1. अभिक्रियाएँ जिनमें O–H आबंध का विदलन होता है

(i) *धातुओं के साथ अभिक्रियाएँ:* ऐल्कोहॉल एवं फ़ीनॉल सोडियम, पोटैशियम तथा ऐलुमिनियम जैसी धातुओं के साथ अभिक्रिया द्वारा संगत ऐल्कॉक्साइड एवं हाइड्रोजन बनाते हैं।

$$2R{-}O{-}H + 2Na \longrightarrow \underset{\text{सोडियम ऐल्कॉक्साइड}}{2RONa} + H_2$$

$$6\,CH_3{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}OH + 2\,Al \longrightarrow 2\left(CH_3{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}O\right)_3 Al + 3H_2$$

ऐलूमिनियम ट्राइ–तृतीयक ब्यूटॉक्साइड

इसके अतिरिक्त, फ़ीनॉल जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया द्वारा सोडियम फ़ीनॉक्साइड बनाते हैं।

$$2\,C_6H_5OH + 2\,Na \longrightarrow 2\,C_6H_5ONa + H_2$$

फ़ीनॉल → सोडियम फ़ीनॉक्साइड

उपरोक्त अभिक्रियाएँ ऐल्कोहॉलों एवं फ़ीनॉलों की अम्लीय प्रकृति दर्शाती हैं। वास्तव में, ऐल्कोहॉल एवं फ़ीनॉल ब्रांस्टेड अम्ल हैं अर्थात् वे किसी प्रबल क्षारक (B:) को प्रोटॉन प्रदान कर सकते हैं।

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

सोडियम फ़ीनॉक्साइड

$$\underset{\text{क्षारक}}{\bar{B}:} + \underset{\text{ऐल्कोहॉल (अम्ल)}}{H{-}\ddot{O}{-}R} \longrightarrow \underset{\text{(संयुग्मी अम्ल)}}{B{-}H} + \underset{\text{ऐल्कॉक्साइड आयन (संयुग्मी क्षारक)}}{:\ddot{\bar{O}}{-}R}$$

ऐल्कॉक्साइड को जल के साथ विवेचित करने पर आरंभिक ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।

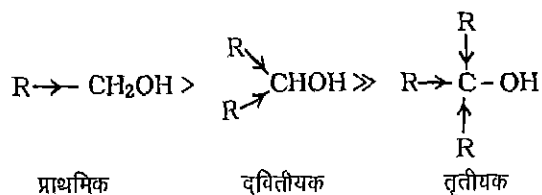
$$\underset{\text{क्षारक}}{R{-}\ddot{\bar{O}}:} + \underset{\text{अम्ल}}{H{-}\ddot{O}{-}H} \longrightarrow \underset{\text{संयुग्मी अम्ल}}{R{-}O{-}H} + \underset{\text{संयुग्मी क्षारक}}{OH^-}$$

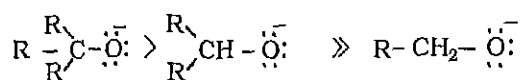
इस अभिक्रिया से यह प्रदर्शित होता है कि ऐल्कोहॉल की अपेक्षा जल एक अधिक अच्छा प्रोटॉन दाता है। दूसरे शब्दों में, ऐल्कोहॉल जल की अपेक्षा दुर्बल अम्ल होते हैं। अतः ऊपर दी गई अभिक्रिया में हम देख सकते हैं कि एक ऐल्कॉक्साइड आयन हाइड्रॉक्साइड आयन की अपेक्षा एक श्रेष्ठ इलेक्ट्रान ग्राही होता है, जिससे यह प्रदर्शित होता है कि ऐल्कॉक्साइड प्रबलतर क्षारक होते हैं। तदनुसार, सोडियम एथॉक्साइड सोडियम हाइड्रॉक्साइड से अधिक क्षारीय होता है।

ऐल्कोहॉलों की अम्लीय प्रकृति ध्रुवीय O–H आबंध के कारण होती है। इलेक्ट्रॉन विमोची समूह ($-CH_3$, $-C_2H_5$) ऑक्सीजन परमाणु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ा देते हैं। जिससे O–H आबंध की ध्रुवणा कम हो जाती है। इससे अम्ल

प्रबलता कम हो जाती है। इसी करण ऐल्कोहॉलों की अम्ल प्रबलता निम्नलिखित क्रम में घटती है:

$$R \rightarrow CH_2OH > R_2CHOH \gg R_3C-OH$$

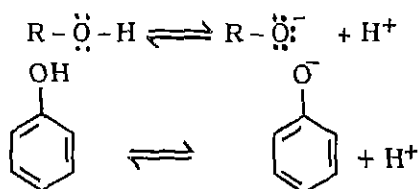
प्राथमिक | द्वितीयक | तृतीयक

स्पष्टतया ऐल्कॉक्साइडों की क्षारीय प्रबलता का क्रम इसके विपरीत होगा।

$$R_3C-\ddot{O}:^- > R_2CH-\ddot{O}:^- \gg R-CH_2-\ddot{O}:^-$$

ऐल्कोहॉल ब्रांस्टेड क्षारकों की भाँति भी कार्य करते हैं। ऐसा ऑक्सीजन पर उपस्थित असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्मों के कारण होता है, जो ऐल्कोहॉलों को प्रोट्रॉन ग्राही बनाते हैं।

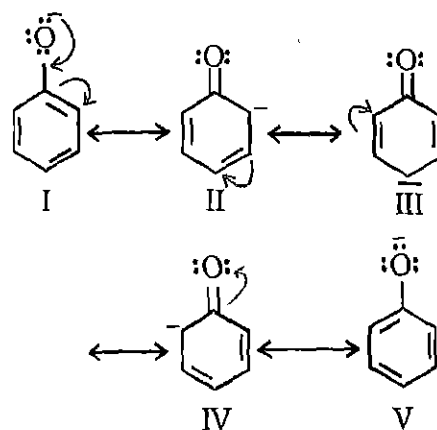
$$R-\ddot{O}-H + H_2SO_4 \longrightarrow R-\overset{H}{\overset{|}{O^+}}-H + HSO_4^-$$

फीनॉलों की अम्लता: फ़ीनॉलों की जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया यह इंगित करती है कि फ़ीनॉल ऐल्कोहॉलों तथा जल की अपेक्षा अधिक प्रबल अम्ल है। आइए, यह समझें कि ऐरोमैटिक वलय से जुड़ा हाइड्रॉक्सिल समूह ऐल्किल समूह से जुड़े हाइड्रॉक्सिल समूह की अपेक्षा अधिक अम्लीय किस प्रकार होता है। किसी ऐल्कोहॉल तथा फ़ीनॉल का आयनीकरण निम्न प्रकार से होता है:

$$R-\ddot{O}-H \rightleftharpoons R-\ddot{O}:^- + H^+$$

$$C_6H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H^+$$

फ़ीनॉल की अधिक अम्लता फ़ीनॉक्साइड आयन के स्थायित्व के कारण होती है। फ़ीनॉक्साइड आयन अनुनाद के कारण स्थायी होता है, जैसा कि नीचे दिखाया गया है।

प्रतिस्थापित फ़ीनॉलों में, *ऑर्थो* और *पैरा* स्थितियों पर इलेक्ट्रॉन अपनयक (प्रत्याहार्य) समूह, जैसे नाइट्रो समूह की उपस्थिति फ़ीनॉक्साइड आयन को स्थायित्व प्रदान करती है तथा अम्ल प्रबलता को बढ़ाती है। यही कारण है कि फ़ीनॉल की तुलना में *ऑर्थो* एवं *पैरा*-नाइट्रोफ़ीनॉल अधिक अम्लीय होते हैं। दूसरी ओर, इलेक्ट्रॉन विमोची समूह, जैसे ऐल्किल समूह फ़ीनॉक्साइड आयन के बनने में सहायक नहीं होते हैं। जिसके परिणामस्वरूप अम्ल प्रबलता कम हो जाती है। उदाहरणार्थ, फ़ीनॉल की तुलना में क्रीसॉल कम अम्लीय होते हैं।

I ⟷ II ⟷ III ⟷ IV ⟷ V

उदाहरण 13.4

निम्नलिखित यौगिकों को उनकी अम्ल प्रबलता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए:

प्रोपेन-1-ऑल, 2,4,6- ट्राइनाइट्रोफ़ीनॉल, नाइट्रोफ़ीनॉल, 3,5- डाइनाइट्रोफ़ीनॉल, फ़ीनॉल, 4-मेथिलफ़ीनॉल

हल

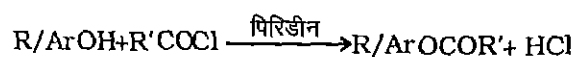
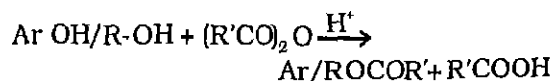
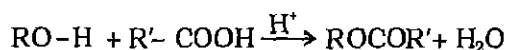
प्रोपेन-1-ऑल, 4-मेथिलफ़ीनॉल, फ़ीनॉल, 3-नाइट्रोफ़ीनॉल, 3,5- डाइनाइट्रोफ़ीनॉल, 2,4,6-ट्राइनाइट्रोफ़ीनॉल

(ii) *एस्टरीकरण*: ऐल्कोहॉल एवं फ़ीनॉल कार्बोक्सिलिक अम्लों, अम्ल क्लोराइडों एवं अम्ल ऐनहाइड्राइडों के साथ अभिक्रिया द्वारा एस्टर बनाते हैं।

$$RO-H + R'-COOH \xrightarrow{H^+} ROCOR' + H_2O$$

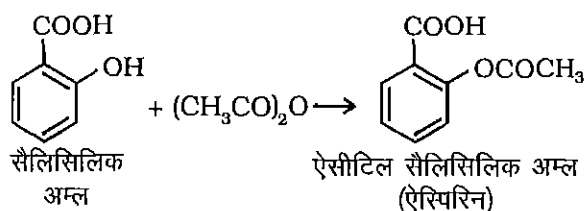
$$ArOH + R'-COOH \longrightarrow Ar\ OCOR' + H_2O$$

$$Ar\ OH/R\text{-}OH + (R'CO)_2O \xrightarrow{H^+} Ar/ROCOR' + R'COOH$$

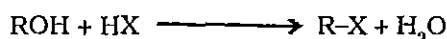
$$R/ArOH + R'COCl \xrightarrow{\text{पिरिडीन}} R/ArOCOR' + HCl$$

कार्बोक्सिलिक अम्ल की अम्ल ऐनहाइड्रॉइड के साथ अभिक्रिया सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल की कुछ मात्रा की उपस्थिति में संपन्न कराई जाती है। यह अभिक्रिया

उत्क्रमणीय होती है, अतः जैसे ही जल बनता है, वह तुरंत ही निष्कासित कर दिया जाता है। अम्ल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया के क्षारक (पिरिडीन) की उपस्थिति में की जाती है ताकि अभिक्रिया में बने HCl को निष्कासित किया जा सके। इससे साम्य दाईं ओर विस्थापित होता है। ऐल्कोहॉलों अथवा फ़ीनॉलों में ऐसीटिल (CH_3CO-) समूह को जोड़ना **ऐसीटिलीकरण** (acetylation) कहलाता है। सैलिसिलिक अम्ल के ऐसीटिलीकरण से ऐस्पिरिन प्राप्त होती है जो पीड़ाहारी, सूजननाशी एवं ज्वरनाशी गुणधर्म युक्त होती है।

$$\text{(COOH, OH-benzene)} + (CH_3CO)_2O \longrightarrow \text{(COOH, OCOCH}_3\text{-benzene)}$$

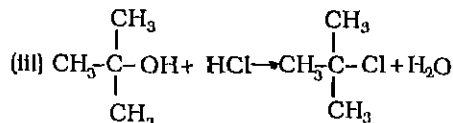
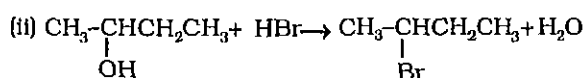
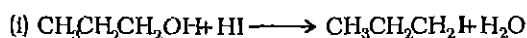
सैलिसिलिक अम्ल — ऐसीटिल सैलिसिलिक अम्ल (ऐस्पिरिन)

2. अभिक्रियाएँ जिनमें कार्बन-ऑक्सीजन (C-O) आबंध का विदलन (Cleavage) होता है

(i) *हाइड्रोजन हैलाइडों के साथ अभिक्रिया*: ऐल्कोहॉल हाइड्रोजन हैलाइडों के साथ निम्नलिखित समीकरण के अनुसार अभिक्रिया करते हैं:

$$ROH + HX \longrightarrow R\text{–}X + H_2O$$

ऐल्कोहॉल प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक हो सकते हैं तथा हाइड्रोजन हैलाइड HCl, HBr अथवा HI हो सकता है। उदाहरणार्थ :

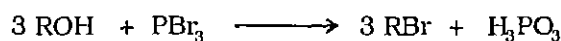
(i) $CH_3CH_2CH_2OH + HI \longrightarrow CH_3CH_2CH_2I + H_2O$

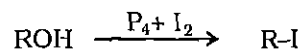
(ii) $CH_3\text{-}\underset{OH}{CH}CH_2CH_3 + HBr \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{Br}{CH}CH_2CH_3 + H_2O$

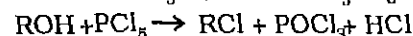
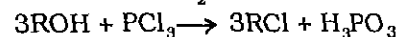
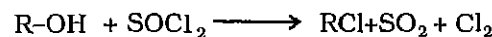
(iii) $CH_3\text{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}\text{-}OH + HCl \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}\text{-}Cl + H_2O$

इस अभिक्रिया में तृतीयक ऐल्कोहॉल सबसे अधिक और प्राथमिक ऐल्कोहॉल सबसे कम अभिक्रियाशील होते हैं। हाइड्रोजन हैलाइडों में HI सबसे अधिक तथा HCl सबसे कम अभिक्रियाशील होते हैं।

ऐल्कोहॉलों के इन तीनों वर्गों में HCl के प्रति उनकी अभिक्रियाशीलता के आधार पर विभेद करते हैं (Lucas test, ल्यूकैस परीक्षण)। ऐल्कोहॉल ल्यूकैस अभिकर्मक (सांद्र HCl एवं $ZnCl_2$) में विलेय होते हैं जबकि उनसे प्राप्त संगत हैलाइड अविलेय होते हैं तथा विलयन को धुंधला बना देते हैं। तृतीयक ऐल्कोहॉल तुरंत धुंधलापन देते हैं। जबकि प्राथमिक ऐल्कोहॉल सामान्य ताप पर धुंधलापन उत्पन्न नहीं करते हैं।

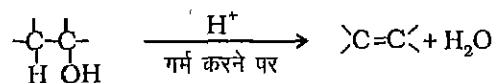
(ii) *फ़ॉस्फ़ोरस ट्राइहैलाइडों के साथ अभिक्रिया*: ऐल्कोहॉल फ़ॉस्फ़ोरस ट्राइब्रोमाइड के साथ अभिक्रिया द्वारा ऐल्किल ब्रोमाइड देते हैं।

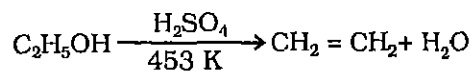
$$3\,ROH + PBr_3 \longrightarrow 3\,RBr + H_3PO_3$$

ऐल्कोहॉल की फ़ॉस्फ़ोरस की उपस्थिति में आयोडीन के साथ अभिक्रिया से एल्किल आयोडाइड प्राप्त होते हैं।

$$ROH \xrightarrow{P_4 + I_2} R\text{–}I$$

ऐल्कोहॉल की थायोनिल क्लोराइड, फॉस्फ़ोरस ट्राइक्लोराइड अथवा फ़ॉस्फ़ोरस पेंटाक्लोराइड के साथ अभिक्रिया द्वारा ऐल्किल क्लोराइड बनाए जाते हैं।

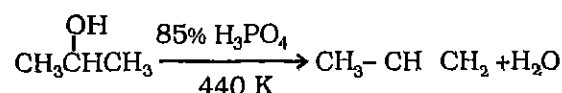
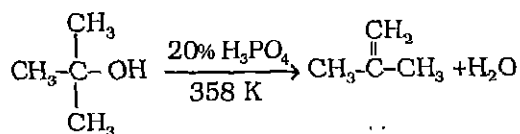
$$R\text{–}OH + SOCl_2 \longrightarrow RCl + SO_2 + Cl_2$$
$$3ROH + PCl_3 \longrightarrow 3RCl + H_3PO_3$$
$$ROH + PCl_5 \longrightarrow RCl + POCl_3 + HCl$$

थायोनिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया को वरीयता दी जाती है क्योंकि इसमें बने उपोत्पाद (SO_2 एवं Cl_2) गैसें होती हैं जो सुगमतापूर्वक अभिक्रिया मिश्रण से बाहर निकाली जाती हैं।

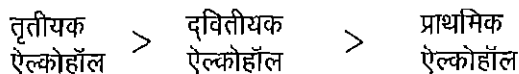
(iii) *निर्जलीकरण*: ऐल्कोहॉल निर्जलीकरण (जल के अणु के निष्कासन) द्वारा ऐल्कीन बनाते हैं। निर्जलीकरण प्रोटॉनिक अम्लों; जैसे– सांद्र H_2SO_4, H_3PO_4 अथवा उत्प्रेरकों; जैसे – निर्जलीय ज़िंक क्लोराइड या ऐलुमिना के द्वारा किया जाता है (कक्षा XI, एकक 15)।

$$-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow[\text{गर्म करने पर}]{H^+} \;\rangle C{=}C\langle + H_2O$$

एथानॉल को 453 K ताप पर सांद्र H_2SO_4 के साथ गर्म करने पर उसका निर्जलीकरण होता है।

$$C_2H_5OH \xrightarrow[453\text{ K}]{H_2SO_4} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों का निर्जलीकरण अपेक्षाकृत मृदु परिस्थितियों में किया जाता है। उदाहरणार्थ :

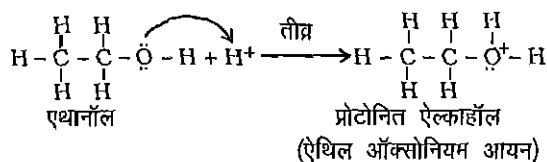
$$CH_3\overset{OH}{C}HCH_3 \xrightarrow[440\text{ K}]{85\%\ H_3PO_4} CH_3\text{–}CH\ \ CH_2 + H_2O$$

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OH \xrightarrow[358\ K]{20\%\ H_3PO_4} CH_3-\overset{CH_2}{\overset{||}{C}}-CH_3 + H_2O$$

ऐल्कोहॉलों के निर्जलीकरण की सुगमता का क्रम इस प्रकार होता है:

तृतीयक ऐल्कोहॉल > द्वितीयक ऐल्कोहॉल > प्राथमिक ऐल्कोहॉल

एथानॉल के निर्जलीकरण की क्रियाविधि निम्नलिखित पदों में होती है।

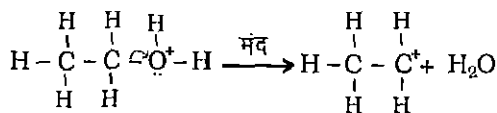
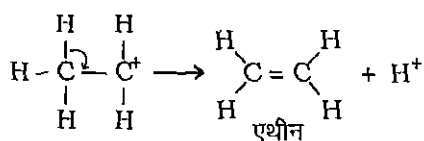
पद (i) प्रोटॉनित ऐल्कोहॉल का बनना :

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\ddot{O}-H + H^+ \xrightarrow{\text{तीव्र}} H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\overset{H}{O^+}-H$$

एथानॉल → प्रोटोनित ऐल्कोहॉल (ऐथिल ऑक्सोनियम आयन)

पद (ii) कार्बोधनायन का बनना: यह सबसे धीमा पद होता है तथा इसलिए यह अभिक्रिया का दर निर्धारक पद होता है।

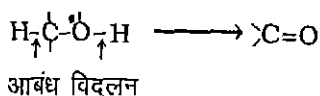
$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\overset{H}{O^+}-H \xrightarrow{\text{मंद}} H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C^+}} + H_2O$$

पद (iii) एथीन का बनना

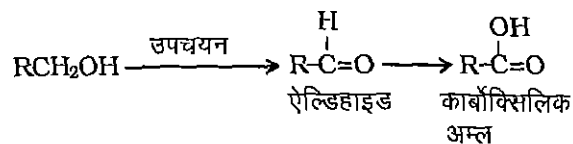
$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C^+}} \longrightarrow \underset{H}{\overset{H}{>}}C=C\underset{H}{\overset{H}{<}} + H^+$$

एथीन

पद (i) में प्रयुक्त अम्ल अभिक्रिया के उपरांत मुक्त हो जाता है।

(iv) *उपचयन*: ऐल्कोहॉलों के उपचयन में कार्बन-आक्सीजन द्वि-आबंध बनता है और O-H एवं C-H आबंधों का विदलन होता है।

$$H-\overset{|}{C}-\ddot{O}-H \longrightarrow \,>C=O$$

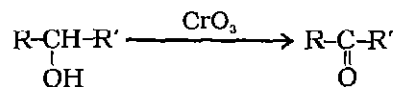
आबंध विदलन

आबंधों का ऐसा विदलन एवं निर्माण उपचयन अभिक्रियाओं में होता है। इन्हें **विहाइड्रोजनीकरण** (dehydrogenation) अभिक्रियाएँ भी कहते हैं क्योंकि इनमें ऐल्कोहॉल अणु से हाइड्रोजन की हानि होती है। उपचयन अभिक्रियाओं के उत्पाद, ऐल्कोहॉल की प्रकृति प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक तथा प्रयुक्त अपचायक पर भी निर्भर होते हैं।

प्राथमिक ऐल्कोहॉल के उपचयन से ऐल्डिहाइड अथवा कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं।

$$RCH_2OH \xrightarrow{\text{उपचयन}} R-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O \longrightarrow R-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=O$$

ऐल्डिहाइड, कार्बोक्सिलिक अम्ल

सीधे कार्बोक्सिलिक अम्लों को प्राप्त करने के लिए प्रबल उपचायकों जैसे अम्लीकृत पोटैशियम परमैंगनेट का उपयोग किया जाता है। ऐल्डिहाइडों को प्राप्त करने के लिएं Cr(VI) का निर्जलीय माध्यम में उपचायक की तरह उपयोग किया जाता है।

द्वितीयक ऐल्कोहॉलों का कीटोनों में उपचयन क्रोमिक ऐनहाइड्राइड (CrO_3) द्वारा किया जाता है।

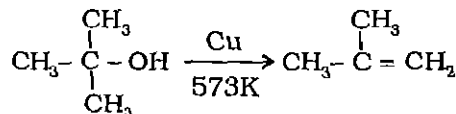
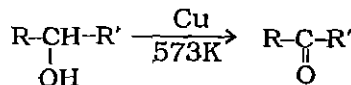
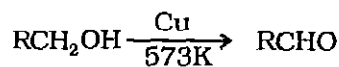
$$R-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-R' \xrightarrow{CrO_3} R-\underset{O}{\underset{||}{C}}-R'$$

द्वितीयक ऐल्कोहॉल → कीटोन

तृतीयक ऐल्कोहॉल जिनमें -OH समूह वाले कार्बन परमाणु पर कोई हाइड्रोजन नहीं होता है, उपचयन अभिक्रिया नहीं करते हैं। प्रबल अभिक्रिया परिस्थितियों में जैसे प्रबल उपचायकों एवं उच्च ताप पर उनमें विभिन्न C-C आबंधों का विदलन होता है।

(v) *विहाइड्रोजनीकरण*: जब प्राथमिक अथवा द्वितीयक ऐल्कोहॉल के वाष्पों को 473 K ताप पर कॉपर पर प्रवाहित किया जाता है तो ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन बनते हैं। तृतीयक ऐल्कोहॉलों का निर्जलीकरण होता है।

$$RCH_2OH \xrightarrow[573K]{Cu} RCHO$$

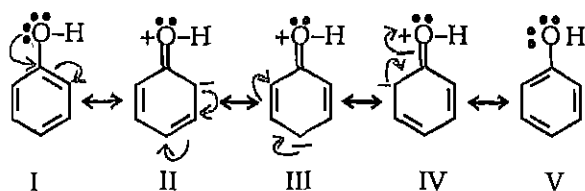
$$R-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-R' \xrightarrow[573K]{Cu} R-\underset{O}{\underset{||}{C}}-R'$$

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-OH \xrightarrow[573K]{Cu} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2$$

फीनॉलों की अभिक्रियाएँ

1. इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन

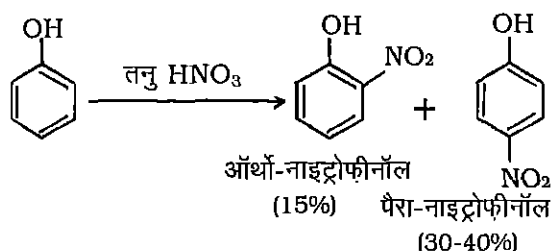
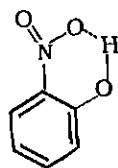
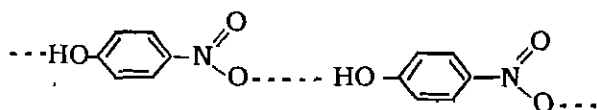
फ़ीनॉल में बेंज़ीन वलय से जुड़ा –OH समूह उसे **इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन** के प्रति सक्रियित करता है। यह आगामी समूह को वलय की **ऑर्थो** एवं **पैरा** स्थितियों पर निर्दिष्ट करता है क्योंकि ये स्थितियाँ –OH समूह के

इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव (तथा मेसोमरी प्रभाव) के कारण इलेक्ट्रॉन प्रचुर हो जाती हैं।

I II III IV V

फ़ीनॉल की सामान्य इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ इस प्रकार हैं:

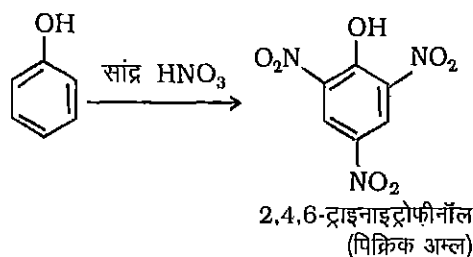
(i) *नाइट्रोकरण*: निम्न ताप (298 K) पर तनु नाइट्रिक अम्ल द्वारा फ़ीनॉल का नाइट्रोकरण ऑर्थो-नाइट्रोफ़ीनॉल (15%) एवं पैरा-नाइट्रोफ़ीनॉल (30-40%) का मिश्रण प्रदान करता है।

तनु HNO_3

ऑर्थो-नाइट्रोफ़ीनॉल (15%) पैरा-नाइट्रोफ़ीनॉल (30-40%)

ऑर्थो एवं पैरा समावयवों को भापीय आसवन द्वारा पृथक् किया जा सकता है। अंतः अणुक हाइड्रोजन आबंधन के कारण ऑर्थो-नाइट्रोफ़ीनॉल भाप द्वारा वाष्पित होता है जबकि पैरा-नाइट्रोफ़ीनॉल कम वाष्पशील होता है क्योंकि इसमें अंतः अणुक हाइड्रोजन आबंधन विद्यमान होता है, जो कि अणुओं के संगुणन के लिए उत्तरदायी होता है।

आर्थो-नाइट्रोफ़ीनॉल

पैरा-नाइट्रोफ़ीनॉल

सांद्र नाइट्रिक अम्ल द्वारा फ़ीनॉल, 2,4,6- ट्राइनाइट्रोफ़ीनॉल में परिवर्तित हो जाता है। इस अभिक्रिया में फ़ीनॉल के नाइट्रोकरण के साथ-साथ ऑक्सीकरण अभिक्रिया भी होती है।

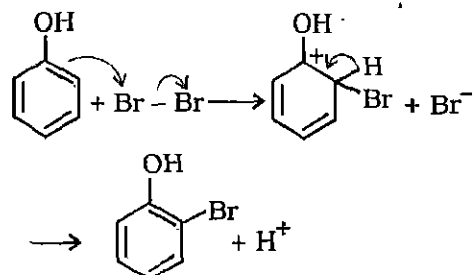
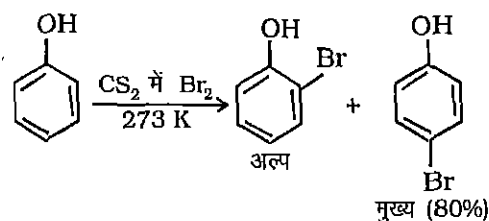
सांद्र HNO_3

2,4,6-ट्राइनाइट्रोफ़ीनॉल (पिक्रिक अम्ल)

औद्योगिक रूप में, पिक्रिक अम्ल को बनाने के लिए फ़ीनॉल को सर्वप्रथम सांद्र H_2SO_4 के साथ विवेचित करके 2,4- डाइसल्फ़ोनिक अम्ल में परिवर्तित करते हैं। तत्पश्चात् इसके सांद्र HNO_3 के साथ विवेचन द्वारा पिक्रिक अम्ल उत्पादित करते हैं।

(ii) *हैलोजनीकरण*: फ़ीनॉल की ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया द्वारा विभिन्न उत्पाद प्राप्त होते हैं।

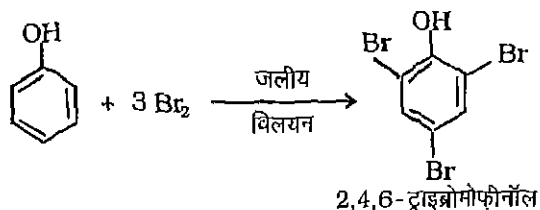
(क) जब अभिक्रिया कम ध्रुवीय विलायकों; जैसे – $CHCl_3$ अथवा CS_2 में, निम्न ताप पर की जाती है तो मोनोब्रोमोफ़ीनॉल प्राप्त होता है।

CS_2 में Br_2, 273 K

अल्प   मुख्य (80%)

बेंज़ीन का सामान्य हैलोजनीकरण लूइस अम्ल, $FeBr_3$ की उपस्थिति में होता है (कक्षा XI, एकक 15), जो हैलोजेन अणु को ध्रुवित कर देता है। फ़ीनॉल में ब्रोमीन का ध्रुवण लूइस अम्ल के बिना भी संभव होता है। ऐसा बेंज़ीन वलय पर उच्च सक्रियता वाले –OH समूह के प्रभाव के कारण होता है।

(ख) जब अभिक्रिया जलीय माध्यम (एक ध्रुवीय विलायक) में अर्थात् ब्रोमीन जल के साथ की जाती है तो 2,4,6-ट्राइब्रोमोफ़ीनॉल बनता है।

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \xrightarrow[\text{विलयन}]{\text{जलीय}} \text{2,4,6-ट्राइब्रोमोफ़ीनॉल}$$

2,4,6-ट्राइब्रोमोफ़ीनॉल

उदाहरण 13.5

निम्नलिखित अभिक्रियाओं से बनने वाले मुख्य उत्पादों की संरचनाएँ दीजिए:

(क) 3-मेथिलफ़ीनॉल का मोनोनाइट्रोकरण

(ख) 3-मेथिलफ़ीनॉल का डाइनाइट्रोकरण

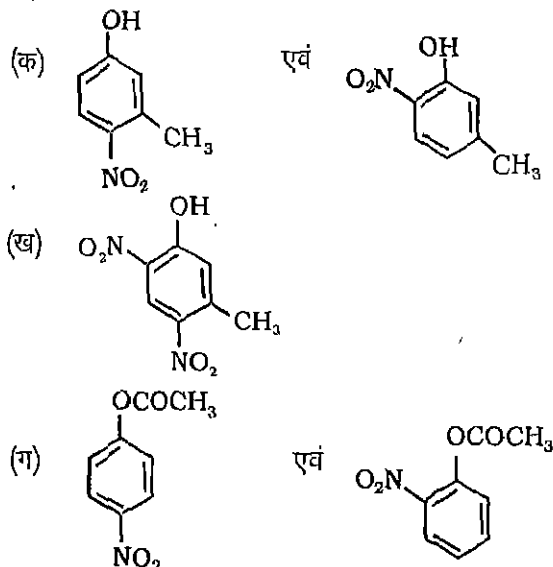
(ग) फ़ेनिल ऐथेनोएट का मोनोनाइट्रोकरण

हल

-OH और $-CH_3$ समूहों का संयुक्त प्रभाव प्रवेश करने वाले समूहों की स्थिति निर्धारित करता है।

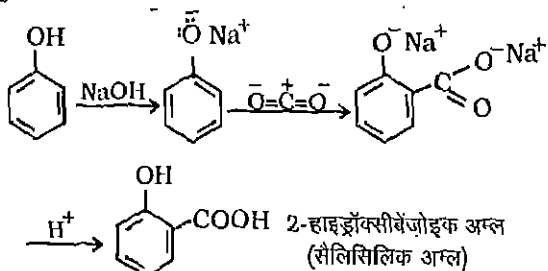
(क) OH, CH_3, NO_2 एवं OH, O_2N, CH_3

(ख) OH, O_2N, CH_3, NO_2

(ग) $OCOCH_3$, NO_2 एवं $OCOCH_3$, O_2N

2. कोल्बे अभिक्रिया (Kolbe Reaction)

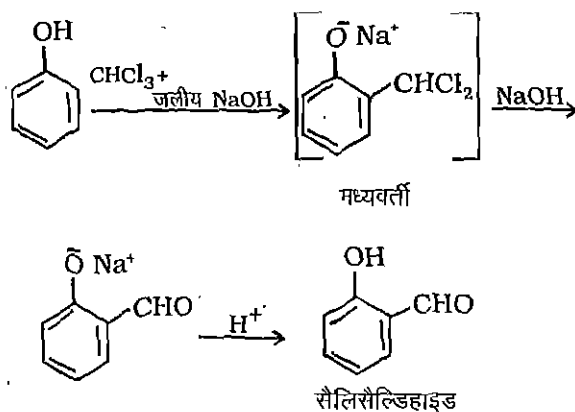
फ़ीनॉल के सोडियम लवण की कार्बन डाइऑक्साइड गैस के साथ अभिक्रिया कराने पर ऑर्थो-हाइड्राक्सीबेंज़ोइक अम्ल मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।

$$C_6H_5OH \xrightarrow{NaOH} C_6H_5\ddot{O}^-Na^+ \xrightarrow{O=\overset{+}{C}=O} o\text{-}(O^-Na^+)C_6H_4COO^-Na^+ \xrightarrow{H^+} o\text{-}(OH)C_6H_4COOH$$

2-हाइड्रॉक्सीबेंज़ोइक अम्ल (सैलिसिलिक अम्ल)

3. राइमर-टीमन अभिक्रिया (Reimer-Tiemann Reaction) क्लोरोफ़ॉर्म की उपस्थिति में फ़ीनॉल की सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया द्वारा बेंज़ीन वलय में ऑर्थो स्थिति पर -CHO समूह संलग्न हो जाता है। इस अभिक्रिया को *राइमर टीमन अभिक्रिया* कहते हैं।

$$C_6H_5OH \xrightarrow[\text{जलीय } NaOH]{CHCl_3+} [o\text{-}(O^-Na^+)C_6H_4CHCl_2] \xrightarrow{NaOH}$$

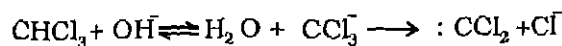
मध्यवर्ती

$$o\text{-}(O^-Na^+)C_6H_4CHO \xrightarrow{H^+} o\text{-}(OH)C_6H_4CHO$$

सैलिसैल्डिहाइड

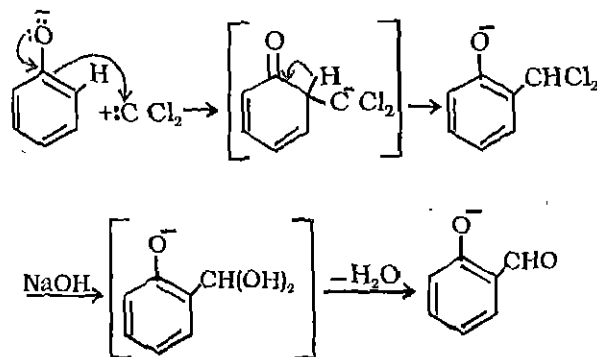
प्राप्त मध्यवर्ती, प्रतिस्थापित बेंज़ल क्लोराइड, क्षारक की उपस्थिति में जल-अपघटन से सैलिसैल्डिहाइड बनता है।

जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में फ़ीनॉल की कार्बन टेट्राक्लोराइड के साथ अभिक्रिया द्वारा सैलिसिलिक अम्ल मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।

यह एक इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया है, जिसमें $CHCl_3$ और NaOH की अभिक्रिया द्वारा डाइक्लोरोकार्बीन इलेक्ट्रॉनस्नेही प्राप्त होता है।

$$CHCl_3 + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CCl_3^- \longrightarrow :CCl_2 + Cl^-$$

डाइक्लोरोकार्बीन में छः इलेक्ट्रॉन होते हैं, अतः यह एक प्रबल इलेक्ट्रॉनस्नेही है।

$$C_6H_5\ddot{O}^- + :CCl_2 \rightarrow [\text{C=O}, H, \bar{C}Cl_2] \rightarrow o\text{-}(O^-)C_6H_4CHCl_2$$

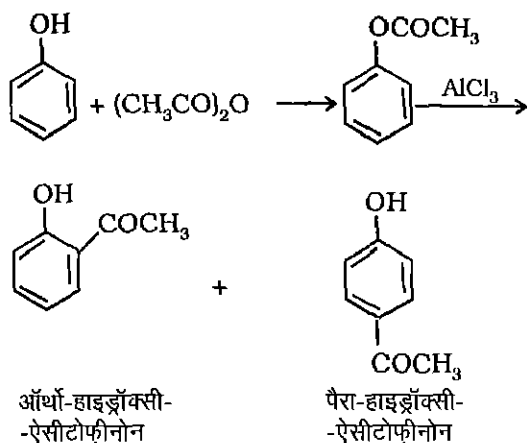
$$\xrightarrow{NaOH} [o\text{-}(O^-)C_6H_4CH(OH)_2] \xrightarrow{-H_2O} o\text{-}(O^-)C_6H_4CHO$$

4. फ्रीस पुनर्विन्यास (Fries-Rearrangement) फ़ीनॉलों के एस्टरों की निर्जलीय ऐलुमिनियम क्लोराइड के साथ अभिक्रिया द्वारा फ़ीनॉलिक कीटोन प्राप्त होते हैं। उदाहरणार्थ–

फ़ेनिल ऐथेनोएट से ऑर्थो, तथा पैरा-हाइड्रॉक्सी ऐसीटोफ़ीनोन प्राप्त होता है। इसमें ऐसिल समूह का फ़ीनॉलिक ऑक्सीजन से बेंज़ीन वलय की ऑर्थो एवं पैरा स्थितियों पर स्थानांतरण होता है।

$$C_6H_5OH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow C_6H_5OCOCH_3 \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$o\text{-}HOC_6H_4COCH_3 + p\text{-}HOC_6H_4COCH_3$$

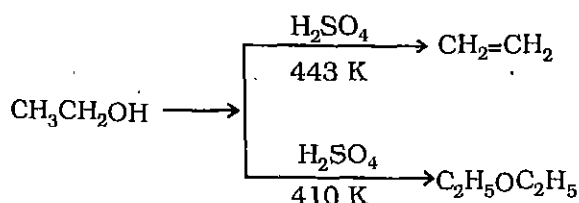
ऑर्थो-हाइड्रॉक्सी-
-ऐसीटोफ़ीनोन

पैरा-हाइड्रॉक्सी-
-ऐसीटोफ़ीनोन

13.5 ईथर (Ethers)

13.5.1 विरचन (Preparation)

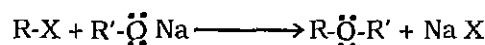
1. ऐल्कोहॉलों के निर्जलीकरण (dehydration) द्वारा

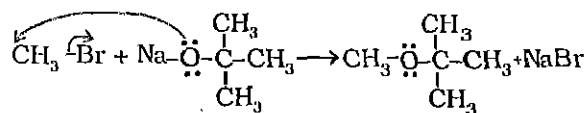
प्रोटोनी अम्लों (H_2SO_4, H_3PO_4) की उपस्थिति में ऐल्कोहॉलों का निर्जलीकरण होता है। अभिक्रिया का उत्पाद-ऐल्कीन अथवा ईथर-अभिक्रिया की परिस्थितियों पर निर्भर करता है। उदाहरणार्थ, 433 K ताप पर सल्फ़्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में एथानॉल के निर्जलीकरण से एथीन प्राप्त होती है, जबकि 410 K ताप पर एथॉक्सीएथेन मुख्य उत्पाद होता है।

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow[443\,K]{H_2SO_4} CH_2{=}CH_2 \\ \xrightarrow[410\,K]{H_2SO_4} C_2H_5OC_2H_5 \end{cases}$$

द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों के निर्जलीकरण से संगत ईथर प्राप्त नहीं किए जा सकते क्योंकि इस अभिक्रिया में ऐल्कीन सुगमतापूर्वक बनती है।

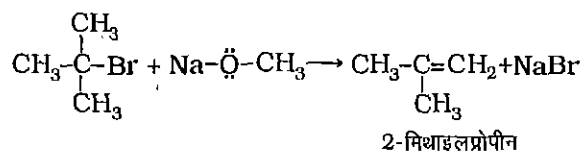
2. विलियम्सन संश्लेषण द्वारा (By Williamson Synthesis)

यह सममित और असममित ईथरों को बनाने की एक महत्त्वपूर्ण प्रयोगशाला विधि है। इस विधि में, किसी ऐल्किल हैलाइड की सोडियम ऐल्कॉक्साइड के साथ अभिक्रिया कराई जाती है।

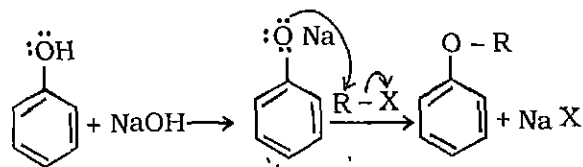
$$R\text{-}X + R'\text{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\,Na \longrightarrow R\text{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\text{-}R' + Na\,X$$

प्रतिस्थापित (द्वितीयक अथवा तृतीयक) ऐल्किल समूहों वाले ईथर भी इस विधि द्वारा बनाए जा सकते हैं। इस अभिक्रिया में हैलाइड आयन का ऐल्कॉक्साइड आयन द्वारा नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन होता है।

$$CH_3\text{-}Br + Na\text{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH_3 + NaBr$$

अगर हैलाइड प्राथमिक होता है तो अच्छे परिणाम (अच्छी लब्धि) प्राप्त होते हैं। यदि तृतीयक ऐल्किल हैलाइड का उपयोग किया जाए तो उत्पाद के रूप में केवल ऐल्कीन प्राप्त होती है एवं कोई ईथर नहीं बनता है। उदाहरणार्थ CH_3ONa का $(CH_3)_3C\text{-}Br$ के साथ अभिक्रिया द्वारा केवल 2-मेथिलप्रोपीन प्राप्त होती है।

$$CH_3\text{-}C(CH_3)_2\text{-}Br + Na\text{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}C(CH_3){=}CH_2 + NaBr$$

2-मिथाइलप्रोपीन

ऐसा इसलिए होता है क्योंकि ऐल्कॉक्साइड न केवल नाभिकस्नेही होते हैं बल्कि प्रबल क्षारक भी होते हैं। वे ऐल्किल हैलाइडों के साथ विलोपन अभिक्रिया करते हैं।

इस विधि से फ़ीनॉलों को भी ईथरों में परिवर्तित किया जाता है।

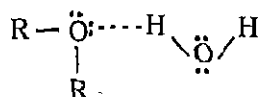
$$C_6H_5\ddot{O}H + NaOH \longrightarrow C_6H_5\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}Na \xrightarrow{R-X} C_6H_5O-R + Na\,X$$

13.5.2 भौतिक गुणधर्म (Physical Properties)

ईथर में C-O आबंध ध्रुवीय होते हैं, अतः ईथरों का नेट द्विध्रुव आघूर्ण होता है। ईथरों की अल्प ध्रुवणा उनके क्वथनांकों को बहुत अधिक प्रभावित नहीं करती है। ईथरों के क्वथनांक लगभग तुल्य आणविक द्रव्यमान वाले ऐल्केनों के समान होते हैं, परंतु वे ऐल्कोहॉलों के क्वथनांकों से बहुत कम होते हैं (सारणी 13.3)।

सारणी 13.3 : ईथरों के क्वथनांकों की ऐल्केनों एवं ऐल्कोहॉलों के क्वथनांकों के साथ तुलना

यौगिक	*n*-पेंटेन	ऐथॉक्सीएथेन	1-ब्यूटेनॉल
सूत्र	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	C_2H_5-O-C_2H_5	$CH_3(CH_2)_3$-OH
क्वथनांक/K	309.1	307.6	390

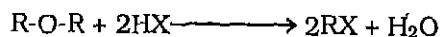
तीन कार्बन परमाणुओं तक वाले ईथर, जल के अणुओं के साथ हाइड्रोजन आबंध बनाने के कारण जल में विलेय होते हैं।

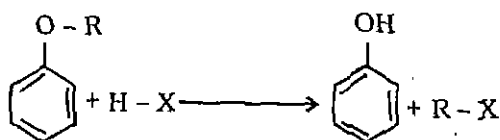
$$R-\ddot{O}(R)\cdots H-\ddot{O}-H$$

उनकी विलेयता कार्बन परमाणुओं की संख्या में वृद्धि के साथ-साथ घटती है।

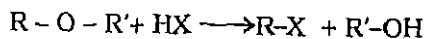
13.5.3 रासायनिक अभिक्रियाएँ

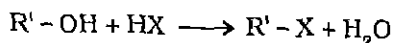
1. ईथरों में C-O आबंध का विदलन (Cleavage)

ईथर अभिलक्षकीय समूहों में सबसे कम अभिक्रियाशील होते हैं। ईथरों के C-O आबंध का विदलन उग्र परिस्थितियों में हाइड्रोजन हैलाइडों के आधिक्य में होता है। डाइऐल्किल ईथर की अभिक्रिया से दो ऐल्किल हैलाइड के अणु प्राप्त होते हैं।

$$R\text{-}O\text{-}R + 2HX \longrightarrow 2RX + H_2O$$

ऐल्किल ऐरिल ईथर ऐरिल–ऑक्सीजन आबंध की निम्न अभिक्रियाशीलता के कारण ऐल्किल–ऑक्सीजन आबंध पर विदलित होते हैं। इस अभिक्रिया से फ़ीनॉल एवं ऐल्किल हैलाइड प्राप्त होते हैं।

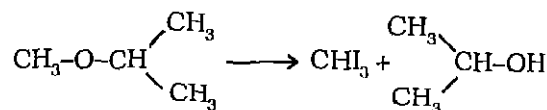
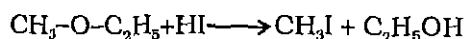
$$C_6H_5\text{-}O\text{-}R + H-X \longrightarrow C_6H_5\text{-}OH + R-X$$

दो विभिन्न ऐल्किल समूहों वाले ईथरों का विदलन भी इसी प्रकार से होता है।

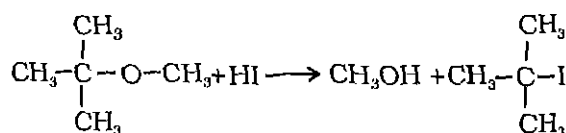
$$R-O-R' + HX \longrightarrow R\text{-}X + R'\text{-}OH$$

इस अभिक्रिया द्वारा उत्पन्न एल्कोहॉल R'-OH हाइड्रोहैलीक अम्ल, H-X एक अन्य अणु (जो आधिक्य में उपस्थित होता है) के साथ अभिकृत होकर एक और अणु हैलोऐल्केन प्रदान करता है।

$$R'-OH + HX \longrightarrow R'-X + H_2O$$

हाइड्रोजन हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार होता है : HI > HBr > HCl

दो विभिन्न समूहों वाले मिश्रित ईथरों के HI के साथ विदलन द्वारा प्राप्त ऐल्कोहॉल एवं ऐल्किल आयोडाइड, ऐल्किल समूहों की प्रकृति पर निर्भर करते हैं। जब प्राथमिक अथवा द्वितीयक ऐल्किल समूह उपस्थित होते हैं, तो छोटे ऐल्किल समूह का ऐल्किल आयोडाइड बनता है। उदाहरणार्थ :

$$CH_3\text{-}O\text{-}C_2H_5 + HI \longrightarrow CH_3I + C_2H_5OH$$

$$CH_3\text{-}O\text{-}CH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3I + (CH_3)_2CH\text{-}OH$$

जब एक ऐल्किल समूह तृतीयक समूह होता है, तो तृतीयक हैलाइड प्राप्त होता है।

$$CH_3\text{-}C(CH_3)_2\text{-}O\text{-}CH_3 + HI \longrightarrow CH_3OH + CH_3\text{-}C(CH_3)_2\text{-}I$$

इसका कारण है कि I^- का आक्रमण ऐल्किल समूह के उस कार्बन परमाणु पर होता है जिसका इलेक्ट्रॉन अपकर्षण प्रेरणिक प्रभाव अधिक होता है तथा इलेक्ट्रॉन घनत्व कम होता है।

उदाहरण 13.6

निम्नलिखित ईथरों को HI के साथ गर्म करने पर प्राप्त मुख्य उत्पाद बताइए:

(i) $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_3$

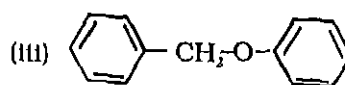
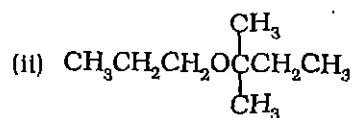
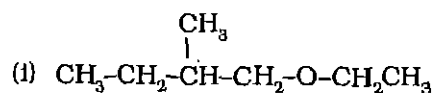
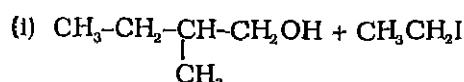
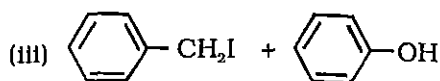
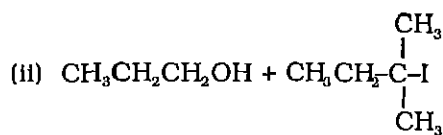
(ii) $CH_3CH_2CH_2O\text{C}(CH_3)_2CH_2CH_3$

(iii) $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_6H_5$

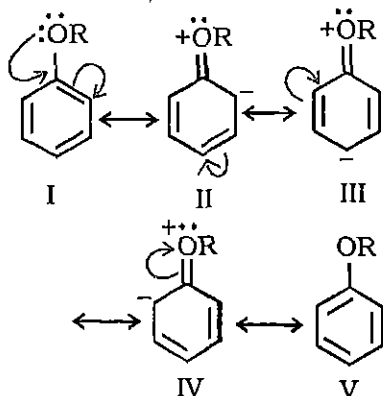
हल

(i) $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2OH + CH_3CH_2I$

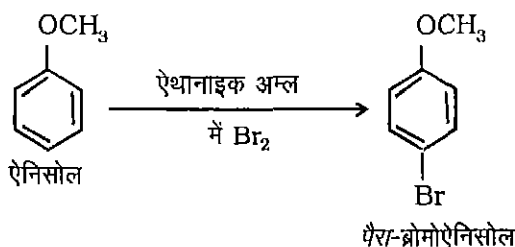
(ii) $CH_3CH_2CH_2OH + CH_3CH_2C(CH_3)_2I$

(iii) $C_6H_5CH_2I + C_6H_5OH$

2. ऐल्किल ऐरिल ईथरों में इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन

ऐल्कॉक्सी समूह (-OR) ऑर्थो एवं पैरा दैशिक होता है तथा यह फ़ीनॉल के -OH समूह की तरह ऐरोमैटिक वलय को इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन के प्रति सक्रिय करता है।

I ⟷ II ⟷ III ⟷ IV ⟷ V

(i) *हैलोजेनीकरण*: फ़ेनिल ऐल्किल ईथर में बेंज़ीन वलय पर सामान्य हैलोजेनीकरण अभिक्रियाएँ संपन्न होती हैं। उदाहरणार्थ, ऐनिसोल का ब्रोमीनीकरण ब्रोमीन के द्वारा एथेनोइक अम्ल में आयरन (III) ब्रोमाइड उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में भी होता है। ऐसा मेथॉक्सी समूह द्वारा बेंज़ीन वलय की सक्रियता बढ़ाने के कारण होता है। इसमें पैरा समावयव की लब्धि 90% होती है।

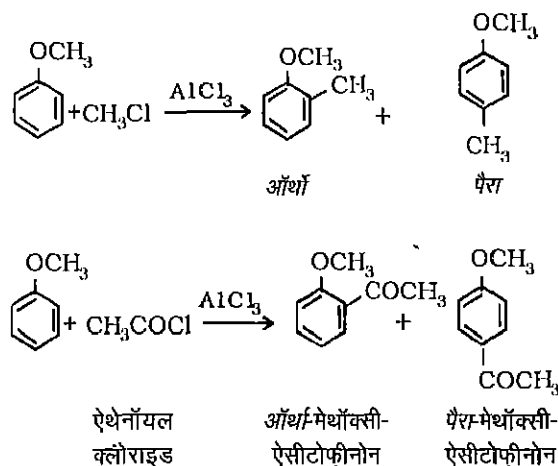
$$C_6H_5OCH_3 \xrightarrow[\text{में } Br_2]{\text{ऐथानाइक अम्ल}} p\text{-}BrC_6H_4OCH_3$$

ऐनिसोल → *पैरा*-ब्रोमोऐनिसोल

(ii) *फ्रीडेल क्राफ्ट्स अभिक्रिया* (*Friedel Crafts reaction*): ऐनिसोल फ्रीडेल क्राफ्ट्स अभिक्रिया करता है अर्थात् ऐल्किल हैलाइड अथवा ऐसिल हैलाइड के साथ ऐलुमिनियम क्लोराइड उत्प्रेरक (एक लूइस अम्ल) की उपस्थिति में अभिक्रिया द्वारा ऐल्किल अथवा ऐसिल समूह ऑर्थो एवं पैरा स्थितियों पर संलग्न होते हैं।

$$C_6H_5OCH_3 + CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3} o\text{-}CH_3C_6H_4OCH_3 + p\text{-}CH_3C_6H_4OCH_3$$

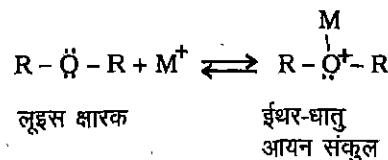
ऑर्थो, पैरा

$$C_6H_5OCH_3 + CH_3COCl \xrightarrow{AlCl_3} o\text{-}CH_3COC_6H_4OCH_3 + p\text{-}CH_3COC_6H_4OCH_3$$

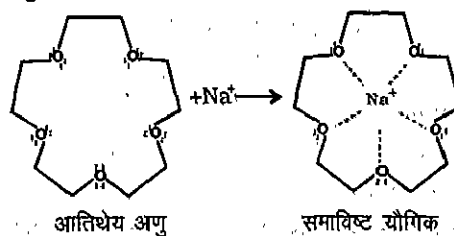
ऐथेनॉयल क्लोराइड, *ऑर्थो*-मेथॉक्सी-ऐसीटोफ़ीनोन, *पैरा*-मेथॉक्सी-ऐसीटोफ़ीनोन

क्राउन ईथर

C-O आबंधों की ध्रुवीय प्रकृति के कारण तथा ऑक्सीजन परमाणु पर असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्मों की उपस्थिति के कारण ईथर धातु आयनों के साथ संकुल बनाते हैं।

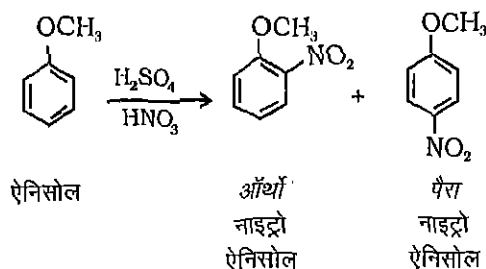
$$R-\ddot{O}-R + M^+ \rightleftharpoons R-\overset{M}{O^+}-R$$

लूइस क्षारक, ईथर-धातु आयन संकुल

इस ऑक्सीजन-धातु आयन आबंध की प्रबलता ईथर की संरचना पर निर्भर करती है। पॉलिईथरों का एक वर्ग, जिसे **क्राउन ईथर** कहते हैं, धातु आयनों के साथ सरल ईथरों की अपेक्षा अधिक स्थायी संकुल बनाता है। क्राउन ईथर चक्रीय पॉलिईथर होते हैं, जिनमें 12 अथवा अधिक परमाणुओं के वलय में चार अथवा अधिक ईथर बंध होते हैं। क्राउन ईथरों को यह नाम इसलिए दिया गया क्योंकि उनके आण्विक मॉडल क्राउन की तरह लगते हैं। गुहिका (cavity) के आकार के अनुसार, क्राउन ईथर कुछ धातु आयनों के साथ बंधन करते हैं।

$+Na^+ \longrightarrow$

आतिथेय अणु, समाविष्ट यौगिक

इस अभिक्रिया में, क्राउन ईथर *आतिथेय* (host) होता है और जिस स्पीशीज़ के साथ वह बंधन करता है, उसे अभ्यागत अथवा *आगंतुक* (guest) कहते हैं। क्राउन-आगंतुक संकुल को **समाविष्ट यौगिक** (Inclusion compound) कहते हैं। क्राउन ईथर अकार्बनिक लवणों को अध्रुवीय विलायकों में घोलने के लिए सहायक होते हैं। उदाहरणार्थ : पोटैशियम परमैंगनेट का पोटैशियम आयन क्राउन ईथर के साथ संकुल विरचित कर लेता है, फलतः यह विलेय हो जाता है।

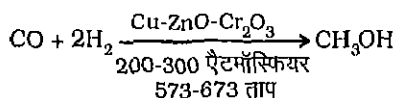
(iii) *नाइट्रोकरण*: ऐनिसोल सांद्र H_2SO_4 और सांद्र HNO_3 के मिश्रण के साथ अभिक्रिया द्वारा ऑर्थो और पैरा-नाइट्रो-ऐनिसोल का मिश्रण देता है।

$$\text{ऐनिसोल } (C_6H_5OCH_3) \xrightarrow[HNO_3]{H_2SO_4} \text{ऑर्थो नाइट्रो ऐनिसोल} + \text{पैरा नाइट्रो ऐनिसोल}$$

13.6 व्यापारिक स्तर के कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिक

व्यापारिक स्तर के कुछ महत्त्वपूर्ण ऐल्कोहॉलों, फ़ीनॉलों एवं ईथरों की परिचर्चा नीचे की गई है।

1. मेथैनॉल

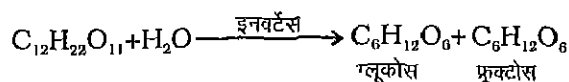
मेथैनॉल, CH_3OH, जिसे *काष्ठक ऐल्कोहॉल* भी कहते हैं, लकड़ी के भंजक आसवन द्वारा बनाया जा सकता है। आजकल अधिकांश मेथैनॉल कार्बन मोनोक्साइड के उच्च ताप एवं दाब पर $Cu\text{-}ZnO\text{-}Cr_2O_3$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण द्वारा उत्पादित किया जाता है।

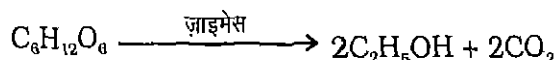
$$CO + 2H_2 \xrightarrow[\text{200-300 ऐटमॉस्फियर, 573-673 ताप}]{Cu\text{-}ZnO\text{-}Cr_2O_3} CH_3OH$$

मेथैनॉल एक रंगहीन द्रव है जिसका क्वथनांक 337 K होता है। यह अत्यंत जहरीला होता है। इसकी बहुत कम मात्रा में सेवन से भी अंधापन हो सकता है और इसकी अधिक मात्रा से मौत भी हो सकती है। मेथैनॉल का उपयोग पेंट और वार्निश के लिए विलायक के रूप में और मुख्य रूप से फॉर्मेल्डीहाइड को बनाने के लिए किया जाता है। फॉर्मेल्डीहाइड का आगे उपयोग जैसे प्रतिदर्शों (biological specimens) के परिरक्षक (preservative) के रूप में और संश्लिष्ट रेजिनों को बनाने में किया जाता है।

2. एथानॉल

एथानॉल को व्यापारिक स्तर पर किण्वन द्वारा प्राप्त किया जाता है।

(i) *किण्वन (fermentation)*: शर्करा के किण्वन से एथानॉल प्राप्त करने की यह सबसे पुरानी विधि है। मोलैसेज (शीरे), गन्ने अथवा अंगूर जैसे फलों अथवा विभिन्न अनाजों से प्राप्त स्टार्च को इनवर्टेस एंज़ाइम ग्लूकोस एवं फ्रूक्टोस (दोनों का आण्विक सूत्र $C_6H_{12}O_6$ होता है) में परिवर्तित करना है।

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{इनवर्टेस}} \underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{फ्रूक्टोस}}{C_6H_{12}O_6}$$

ग्लूकोस एवं फ्रूक्टोस यीस्ट में पाए जाने वाले एंज़ाइम **ज़ाइमेस** द्वारा किण्वित होते हैं। शराब बनाने के लिए शर्करा अंगूर से प्राप्त की जाती है। जब अंगूर पक जाते हैं तो उनमें शर्करा की मात्रा बढ़ जाती है तथा उनकी ऊपरी सतह पर यीस्ट उत्पन्न होते हैं। जब अंगूरों को कुचला जाता है तो शर्करा एवं एंज़ाइम संपर्क में आते हैं तथा किण्वन आरंभ हो जाता है। किण्वन वायु की अनुपस्थिति में (अवायवीय) होता है। किण्वन के समय, कार्बन डाइऑक्साइड निर्मुक्त होती है।

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{ज़ाइमेस}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

जब ऐल्कोहॉल उत्पाद की मात्रा 14% से अधिक हो जाती है तो ज़ाइमेस की क्रिया का संदमन हो जाता है। जब किण्वन मिश्रण में वायु मिश्रित हो जाती है तो उसकी ऑक्सीजन के द्वारा एथानॉल का एथेनोइक अम्ल में उपचयन हो जाता है, जिससे वह खट्टा हो जाता है।

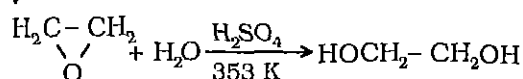
एथानॉल एवं जल के विलयन के आसवन से स्थिरक्वाथी (azeotrope) प्राप्त होता है जिसमें 95% एथानॉल और 5% जल होता है (एकक 3) जिसको रेक्टीफ़ाइड स्पिरिट (परिशोषित स्पिरिट) कहते हैं। शुद्ध एथानॉल को झिल्ली तकनीक द्वारा प्राप्त किया जाता है।

एथानॉल एक रंगहीन द्रव है, जिसका क्वथनांक 351 K है। पेंट के उद्योग में इसका विलायक के रूप में उपयोग होता है। इसका उपयोग कार्बन के अनेक यौगिकों के विरचन में किया जाता है। व्यापारिक स्तर ऐल्कोहॉल (सामान्य एथानॉल) में कुछ कॉपर सल्फ़ेट (रंग प्रदान करने के लिए) एवं पिरिडीन (दुर्गंध के लिए) मिलाकर पीने के अयोग्य कर दिया जाता है। इस प्रक्रम को ऐल्कोहॉल का विकृतिकरण (denaturation) कहते हैं।

आजकल एथानॉल की बहुत अधिक मात्रा एथीन के जलयोजन द्वारा प्राप्त की जाती है, (भाग 13.4 देखें)।

3. एथेन -1,2- डाइऑल (एथिलीन ग्लाइकॉल)

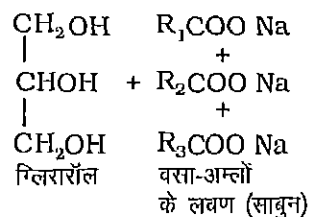
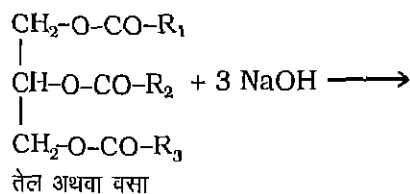
1,2- एथेनडाइऑल $CH_2OH\text{-}CH_2OH$, एक डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल है, जिसे व्यापारिक रूप में एपॉक्सीएथेन (एथिलीन ऑक्साइड) के अम्लीय जल-अपघटन से प्राप्त किया जाता है।

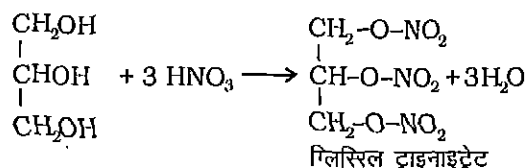
$$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C-CH_2} + H_2O \xrightarrow[353\ K]{H_2SO_4} HOCH_2-CH_2OH$$

1,2- एथेनडाइऑल एक रंगहीन गाढ़ा (सिरपि) द्रव है, जिसका क्वथनांक 470 K है। इसका उच्च क्वथनांक अंतः अणुक हाइड्रोजन आबंधन की उपस्थिति के कारण होता है। यह हाइड्रॉक्सिल (OH) समूह की सभी अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करता है। 1,2- एथेनडाइऑल का उपयोग स्वचालित वाहनों में शीतलक के रूप में किया जाता है। इसका बहुत अधिक उपयोग डेक्रॉन पॉलिएस्टर बनाने में किया जाता है, जिससे सिलवट न पड़ने वाले कपड़े बनाए जाते हैं (एकक 16)।

4. प्रोपेन -1,2,3- ट्राइऑल (ग्लिसरॉल)

$HOH_2C\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH$, ग्लिसरॉल एक ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल है, जो लंबी शृंखला वाले वसा-अम्लों के ट्राइएस्टरों के रूप में तेलों तथा वसाओं का घटक है। क्षार की उपस्थिति में ट्राइएस्टरों के जल-अपघटन से ग्लिसरॉल एवं कार्बोक्सिलिक अम्लों के लवण (साबुन) प्राप्त होते हैं।

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}R_1 \\ | \\ CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}R_2 \\ | \\ CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}R_3 \end{array} + 3\,NaOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{c} R_1COO\,Na \\ + \\ R_2COO\,Na \\ + \\ R_3COO\,Na \end{array}$$

तेल अथवा वसा — ग्लिसरॉल — वसा-अम्लों के लवण (साबुन)

साबुनों को तेलों अथवा वसाओं के क्षार की उपस्थिति में साबुनीकरण द्वारा बनाया जाता है। साबुन का लवण क्षेपण (salting out) अभिक्रिया मिश्रण में NaCl मिलाकर किया जाता है। साबुन उद्योग में ग्लिसरॉल एक उपोत्पाद की भांति प्राप्त होता है। ग्लिसरॉल, एक रंगहीन, गाढ़ा और आर्द्रताग्राही द्रव है, जिसका क्वथनांक 563 K है। यह जल के साथ मिश्रणीय है और स्वाद में मीठा होता है। इसका उपयोग (क) ग्लिप्टल नामक पॉलिएस्टर तथा ग्लिसरिल ट्राइनाइट्रेट बनाने में किया जाता है।

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3\,HNO_3 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\text{-}O\text{-}NO_2 \\ | \\ CH\text{-}O\text{-}NO_2 \\ | \\ CH_2\text{-}O\text{-}NO_2 \end{array} + 3H_2O$$

ग्लिसरिल ट्राइनाइट्रेट

कीज़ेलगूर (सरंध्रमृत्तिका) पर अवशोषित ग्लिसरिल ट्राइनाइट्रेट एवं ग्लिसरिल डाइनाइट्रेट का मिश्रण **डाइनामाइट** कहलाता है, जो कि एक विस्फोटक होता है। ग्लिसरॉल औषधियों, प्रसाधनों तथा वस्त्रों के संसाधन में भी उपयोग में लाया जाता है।

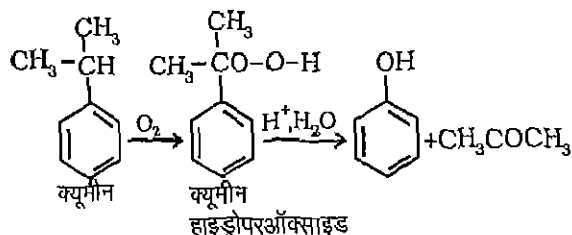
एल्फ्रेड नोबेल

एल्फ्रेड नोबेल का जन्म 21 अक्तूबर, 1833 में स्टाकहोम (स्वीडन) में हुआ। उन्होंने अपनी रूचि साहित्य एवं मूल विज्ञान में विकसित की। रासायनिक इंजीनियरी में सोच विकसित करने के लिए एल्फ्रेड नोबेल के पिता ने उन्हें प्रशिक्षण के लिए विदेश भेजा। दो वर्ष के अंतराल में एल्फ्रेड नोबेल ने स्वीडन, जर्मनी, फ्रांस एवं संयुक्त राज्य अमेरीका की यात्रा की। पेरिस, जो उन्हें सबसे प्रिय शहर लगा, में एल्फ्रेड नोबेल ने प्रसिद्ध रसायनज्ञ प्रोफेसर टी.जे. पेलूज की निजी प्रयोगशाला में कार्य किया। वहां वे इटली के एक युवा रसायनज्ञ से मिले, जिसने तीन वर्ष पहले एक अत्यंत विस्फोटी द्रव नाइट्रोग्लिसरीन का आविष्कार किया था। यह द्रव ग्लिसरीन को सल्फ्यूरिक एवं नाइट्रिक अम्लों के साथ मिलाकर निर्मित किया गया था। इस पदार्थ को इतना अधिक खतरनाक माना गया कि इसका कोई भी प्रायोगिक उपयोग नहीं किया गया। 1863 में सेंट पीटरबर्ग से स्वीडन लौटने के पश्चात् एल्फ्रेड नोबेल नाइट्रोग्लिसरीन को एक विस्फोटक के रूप में विकसित करने में संलग्न हो गए। उन्होंने नाइट्रोग्लिसरीन में भिन्न-भिन्न योगज मिलाकर प्रयोग किए और शीघ्र ही पाया कि नाइट्रोग्लिसरीन द्रव सिलिका के साथ मिलकर पेस्ट बन जाता है। उन्होंने यह भी पाया कि इस पेस्ट से उस आमाप व आकार की छड़ें बनाई जा सकती हैं जो ड्रिल किए गए छिद्रों में निवेश कराने के लिए उपयुक्त हैं। 1867 में एल्फ्रेड नोबेल ने इस पदार्थ को डाइनामाइट के नाम से पेटेंट किया।

5. फ़ीनॉल

फ़ीनॉल को सर्वप्रथम कोलतार से पृथक किया गया था। आजकल इसे क्यूमीन नाम के हाइड्रोकार्बन द्वारा बनाया जाता है। क्यूमीन (आइसोप्रोपिलबेंज़ीन) को वायु की उपस्थिति में क्यूमीन हाइड्रोपरऑक्साइड में ऑक्सीकृत किया जाता है।

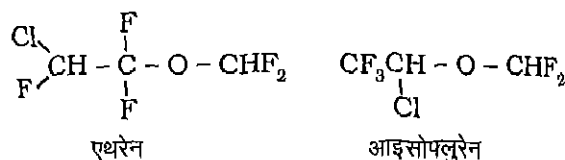
तत्पश्चात् तनु अम्ल द्वारा इसे फ़ीनॉल तथा ऐसीटोन में परिवर्तित किया जाता है। यह फ़ीनॉल उत्पादन की एक औद्योगिक विधि है जिसमें एसीटोन भी एक उपोत्पाद के रूप में विशाल मात्रा में प्राप्त होता है।

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \text{ (क्यूमीन)} \xrightarrow{O_2} C_6H_5C(CH_3)_2-O-O-H \text{ (क्यूमीन हाइड्रोपरऑक्साइड)} \xrightarrow{H^+, H_2O} C_6H_5OH + CH_3COCH_3$$

फ़ीनॉल जिसका गलनांक 314 K है, जल में साधारण विलेय है (298 K पर 8%)। यह एक प्रबल पूर्तिरोधी है। इसका रंजकों, औषधियों, बहुलकों तथा अन्य कार्बनिक रासायनों के उत्पादन में आरंभिक पदार्थ (कच्चे माल) की तरह विस्तृत रूप में उपयोग होता है।

6. ईथर

ईथरों में एथॉक्सीएथेन अपनी रासायनी अकृयता, विलायक गुणधर्मों एवं कम मूल्य के सबसे अधिक महत्त्वपूर्ण सरल ईथर हैं। यह तेलों, गोंद, रेजिनों इत्यादि के विलायक के रूप में उपयोग में लाया जाता है। एथॉक्सीएथेन का विस्तृत उपयोग सांस के द्वारा दिए जाने वाले निश्चेतक की तरह होता रहा है। परंतु इसके मंद प्रभाव एवं अप्रिय पुनर्चेतना अंतराल के कारण इसके स्थान पर एथरेन एवं आइसोफ्लुरेन जैसे निश्चेतकों का उपयोग किया जाने लगा है। फिनाइल ईथर, एक अन्य सरल ईथर, अपने उच्च क्वथनांक (531 K) के कारण ऊष्मा स्थानांतरण माध्यम के रूप में प्रयुक्त होता है।

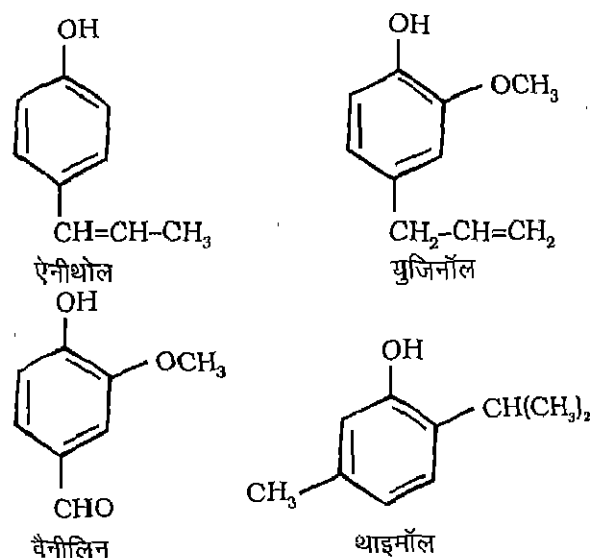
$$CHClF-CF_2-O-CHF_2 \quad \text{(एथरेन)}$$

$$CF_3CHCl-O-CHF_2 \quad \text{(आइसोफ्लुरेन)}$$

सुगंधित होने के कारण अनेक प्रकृतिजन्य ईथर विशेषकर वलय प्रतिस्थापित ऐनिसोल सुरुचिकों तथा सुगंधियों के रूप में उपयोग में लाए जाते हैं। सुगंधियों और सुरुचिकों के रूप में उपयोग में आने वाले फ़ीनॉलों तथा ईथरों के कुछ उदाहरण हैं – ऐनीथोल जो कि ऐनिसी (शतपुष्पा) के बीजों में पाया जाता है, युजिनॉल – जो कि लौंग के तेल में पाया जाता है, वैनीलिन जो कि वैनिला बीजों के तेल में पाया जाता है तथा थाइमॉल – जो कि अज़वाइन एवं पुदीने में पाया जाता है।

$$HO-C_6H_4-CH=CH-CH_3 \quad \text{(ऐनीथोल)}$$

$$HO-C_6H_3(OCH_3)-CH_2-CH=CH_2 \quad \text{(युजिनॉल)}$$

$$HO-C_6H_3(OCH_3)-CHO \quad \text{(वैनीलिन)}$$

$$HO-C_6H_3(CH(CH_3)_2)-CH_3 \quad \text{(थाइमॉल)}$$

सारांश

ऐल्कोहॉल एवं फ़ीनॉल –OH अभिलक्षकीय समूह वाले यौगिक होते हैं। ऐल्कोहॉलों में –OH समूह sp^3 संकरित कार्बन परमाणु के साथ जुड़ा होता है, जबकि फ़ीनॉलों में यह ऐरोमैटिक वलय के sp^2 संकरित कार्बन परमाणु के साथ संलग्न होता है। ईथरों में ऑक्सीजन परमाणु दो कार्बन परमाणुओं के साथ अलग-अलग सिग्मा (σ) आबंध द्वारा संलग्न होता है। ऐल्कोहॉलों, फ़ीनॉलों एवं ईथरों के क्रमबद्ध नाम आई.यू.पी.ए.सी. नामपद्धति के अनुसार दिए जाते हैं। ऐल्कोहॉलों को निम्नलिखित विधियों द्वारा बनाया जा सकता है।

1. (i) ऐल्डिहाइडों, (ii) कीटोनों, और (iii) कार्बोक्सिलिक अम्लों तथा एस्टरों के अपचयन द्वारा।
2. ऐल्कीनों के (i) जलयोजन; (ii) ऑक्सीपारद निवेशन तथा हाइड्रोबोरॉनन द्वारा।
3. ग्रीन्यार अभिकर्मकों द्वारा।

फ़ीनॉलों को निम्नलिखित विधियों द्वारा बनाया जा सकता है:

1. (i) ऐरिल सल्फ़ोनिक अम्लों में $-SO_3H$ के नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन द्वारा।
   (ii) हैलोऐरीनों में हैलो परमाणु के -OH समूह द्वारा नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन से।
2. डाइऐज़ोनियम लवणों के जल-अपघटन द्वारा।

लगभग समान द्रव्यमान वाले अन्य वर्गों; जैसे – हाइड्रोकार्बनों, ईथरों तथा हैलोऐल्केनों के यौगिकों की तुलना में ऐल्कोहॉलों के क्वथनांक अधिक होते हैं। ऐसा ऐल्कोहॉलों में उपस्थित अंतःअणुक हाइड्रोजन आबंधन के उपस्थिति के कारण होता है। ऐल्कोहॉलों, फ़ीनॉलों एवं ईथरों की जल के साथ अंतःअणुक हाइड्रोजन-आबंध बनाने की क्षमता इनको जल में विलयशील बनाती है। ऐल्कोहॉल एवं फ़ीनॉल अम्लीय प्रकृति के होते हैं। फ़ीनॉलों की अम्लता फ़ीनॉक्साइड आयन के अनुनाद स्थायीकरण के कारण होती है। ऐरोमैटिक वलय में प्रतिस्थापियों की उपस्थिति फ़ीनॉलों की अम्ल प्रबलता को प्रभावित करती है। इलेक्ट्रॉन अपनयक (प्रत्याहार्य) समूह अम्ल प्रबलता को बढ़ाते हैं, जबकि इलेक्ट्रॉन दाता समूह अम्ल प्रबलता को कम करते हैं। ऐल्कोहॉल हाइड्रोजन हैलाइडों के साथ नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन द्वारा ऐल्किल हैलाइड प्रदान करते हैं। निर्जलीकरण के द्वारा ऐल्कोहॉल ऐल्कीन देते हैं। मृदु ऑक्सीकारकों द्वारा प्राथमिक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकृत होकर ऐल्डिहाइड प्रदान करते हैं। जबकि प्रबल ऑक्सीकारकों द्वारा कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं। द्वितीयक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकृत (उपचयन) होकर कीटोन देते हैं। तृतीयक ऐल्कोहॉल ऑक्सीकरण प्रतिरोधी होते हैं अर्थात् इनका उपचयन (ऑक्सीकरण) सुगम नहीं होता है।

ऐरोमैटिक वलय में -OH समूह की उपस्थिति वलय को इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन (नाइट्रोकरण, हैलोजेनीकरण इत्यादि) के प्रति सक्रिय कर देती है एवं मेसोमेरी प्रभाव के कारण आगामी समूह को ऑर्थो तथा पैरा स्थितियों की ओर निर्दिष्ट करती है। फ़ीनॉल राइमर टीमन अभिक्रिया द्वारा सैलिसैल्डिहाइड तथा सैलिसिलीक अम्ल देता है।

ईथरों को (i) ऐल्कोहॉलों के निर्जलीकरण तथा (ii) विलियम्सन संश्लेषण विधि द्वारा बनाया जाता है। ईथरों के क्वथनांक ऐल्केनों के क्वथनांकों से मिलते-जुलते हैं। ईथरों के C-O आबंध को हाइड्रोजन हैलाइडों द्वारा विदलित किया जा सकता है। इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन में, ऐल्कॉक्सी समूह ऐरोमैटिक वलय को सक्रिय बनाता है तथा आगामी समूह को मेसोमेरी प्रभाव के कारण ऑर्थो एवं पैरा स्थितियों की ओर निर्दिष्ट करता है।

मेथैनॉल, एथानॉल, एथेन-1,2-डाइऑल, प्रोपेन-1,2,3-ट्राइऑल तथा फ़ीनॉल व्यापारिक दृष्टि से महत्त्वपूर्ण ऐल्कोहॉल एवं फ़ीनॉल के कुछ उदाहरण हैं। ईथरों में एथॉक्सीएथेन सामान्य विलायक के रूप में प्रयोगशालाओं में उपयोग में लाया जाता है। ऐनिथोल, युजिनॉल एवं वैनीलिन जैसे अनेक प्रकृतिजन्य ईथर सुरुचिकों एवं सुगंधियों के रूप में उपयोग में लाए जाते हैं।

अभ्यास

13.1 निम्नलिखित यौगिकों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए:

(क) $CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-C(CH_3)_2-CH_3$

(ख) $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-CH(C_2H_5)-CH_2CH_3$

(ग) $CH_3-CH(OH)-CH(OH)-CH_3$

(घ) $HOCH_2-CHOH-CH_2OH$

(च) CH_3, OH

(छ) CH_3, OH

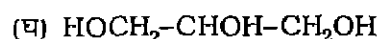
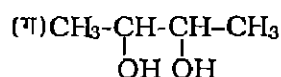
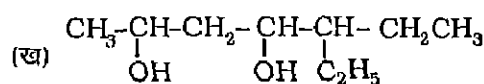
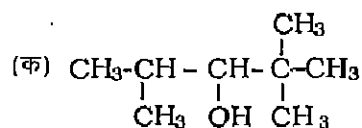
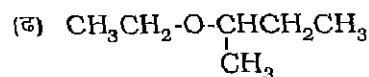
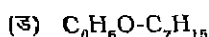
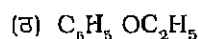
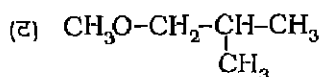
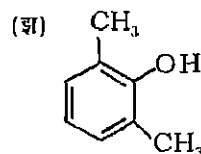
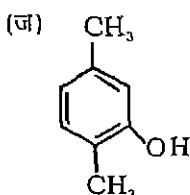
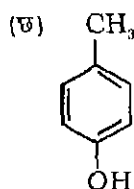
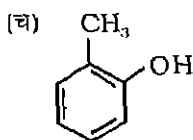
(ज) CH_3, OH, CH_3

(झ) CH_3, OH, CH_3

(ट) $CH_3O-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H-CH_3$

(ठ) $C_6H_5\ OC_2H_5$

(ड) $C_6H_5O-C_7H_{15}$

(ढ) $CH_3CH_2-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$

13.2 निम्नलिखित आई.यू.पी.ए.सी. नाम वाले यौगिकों की संरचनाएँ लिखिए:

(क) 2-मेथिलब्यूटेन-2- ऑल
(ख) 1-फ़ेनिलप्रोपेन-2- ऑल
(ग) 3, 5- डाइमेथिलहैक्सेन-1,3,5- ट्राइऑल
(घ) 2,3- डाइएथिलफ़ीनॉल
(च) 1-एथॉक्सीप्रोपेन
(छ) 3-मेथिल -2- एथाक्सीपेंटेन
(ज) साइक्लोहैक्सिलमेथैनॉल

13.3 $C_5H_{12}O$ आण्विक सूत्र वाले ऐल्कोहॉलों के सभी समावयवों की संरचना लिखिए एवं उनके आई.यू.पी.ए.सी. नाम दीजिए। उन्हें प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉलों में वर्गीकृत कीजिए।

13.4 प्रोपेनॉल का क्वथनांक ब्यूटेन से अधिक क्यों होता है? कारण सहित समझाइए।

13.5 संगत हाइड्रोकार्बनों की अपेक्षा ऐल्कोहॉल जल में अधिक विलेय क्यों होते हैं? कारण सहित समझाइए।

13.6 (क) ऐल्कीन एवं (ख) ग्रीन्यार अभिकर्मक से प्रोपेन-2- ऑल को बनाने के लिए समीकरण लिखिए।

13.7 (क) ऑक्सीपारद निवेशन-विपारद निवेशन, तथा (ख) हाइड्रोबोरॉनन पर टिप्पणी लिखिए।

13.8 आण्विक सूत्र C_7H_8O वाले मोनोहाइड्रिक फ़ीनॉलों की संरचनाएँ तथा आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए।

13.9 ऑर्थो तथा पैरा-नाइट्रोफ़ीनॉलों के मिश्रण को भाप आसवन द्वारा पृथक करने में भाप-आसवित समावयव का नाम बताइए। कारण भी बताइए।

13.10 क्यूमीन से फ़ीनॉल को बनाने की अभिक्रिया का समीकरण दीजिए।

13.11 आपको बेंज़ीन, सांद्र H_2SO_4 और NaOH दिए गए हैं। इन तीनों अभिकर्मकों के उपयोग द्वारा फ़ीनॉल को बनाने के लिए समीकरण लिखिए।

13.12 ऐसी दो अभिक्रियाएँ दीजिए जिनसे फ़ीनॉल की अम्लीय प्रकृति प्रदर्शित होती हो। इसकी अम्लता की तुलना एथानॉल की अम्लता से कीजिए।

13.13 कारण बताइए कि ऑर्थो-नाइट्रोफ़ीनॉल ऑर्थो-मेथॉक्सीफ़ीनॉल से अधिक अम्लीय क्यों है?

13.14 बेंज़ीन वलय से जुड़ा -OH समूह उसे इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन के प्रति सक्रियित क्यों करता है? कारण सहित समझाइए।

13.15 निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए समीकरण लिखिए:

(क) प्रोपीन की मर्क्यूरिक ऐसीटेट के साथ अभिक्रिया तत्पश्चात् जल-अपघटन
(ख) प्रोपेन-1-ऑल का क्षारीय $KMnO_4$ के साथ उपचयन

(ग) ब्रोमीन की CS_2 में फ़ीनॉल के साथ अभिक्रिया

(घ) फ़ीनॉल पर तनु HNO_3 की अभिक्रिया

(च) फ़ीनॉल का जलीय NaOH की उपस्थिति में 343 K पर क्लोरोफार्म के साथ विवेचन।

13.16 निम्नलिखित पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए:

(क) कोल्बे अभिक्रिया, और

(ख) राइमर-टीमन अभिक्रिया

13.17 निम्नलिखित रूपांतरणों को किस प्रकार किया जा सकता है?

(क) प्रोपेन ⟶ प्रोपेन-2-ऑल

(ख) बेंज़िल क्लोराइड ⟶ बेंज़िल ऐल्कोहॉल

(ग) एथिलमैग्नीशियम क्लोराइड ⟶ प्रोपेन-1-ऑल

(घ) मेथिलमैग्नीशियम ब्रोमाइड ⟶ 2-मेथिलप्रोपेन-2-ऑल

13.18 ब्यूटेन-1-ऑल को

(क) 1-ब्रोमोब्यूटेन, तथा

(ख) किसी उपयुक्त ऐल्कीन द्वारा आप किस प्रकार बनाएँगे?

13.19 निम्नलिखित अभिक्रियाओं में प्रयुक्त अभिकर्मकों के नाम बताइए:

(क) प्राथमिक ऐल्कोहॉल का कार्बोक्सिलिक अम्ल में उपचयन

(ख) प्राथमिक ऐल्कोहॉल का ऐल्डिहाइड में उपचयन

(ग) फ़ीनॉल का 2,4,6- ट्राइब्रोमोफ़ीनॉल में ब्रोमीनीकरण

(घ) बेंज़िल ऐल्कोहॉल से बेंज़ोइक अम्ल

(च) प्रोपेन-2-ऑल का प्रोपीन में निर्जलीकरण

(छ) ब्यूटेन-2-ओन से ब्यूटेन-2-ऑल

13.20 एथेन-1,2- डाइऑल को

(क) एथिलीन ऑक्साइड,

(ख) एथीन, एवं

(ग) 1,2-डाइब्रोमोएथेन से किस प्रकार बनाया जाता है?

13.21 साबुन उद्योग में ग्लिसरॉल किस प्रकार उपोत्पाद के रूप में प्राप्त किया जाता है? ग्लिसरॉल के नाइट्रोकरण के लिए समीकरण लिखिए।

13.22 निम्नलिखित ईथरों के आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिखिए:

(क) $CH_3OCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

(ख) $CH_3\ OCH_2CH_2Cl$

(ग) $O_2N - C_6H_4-OCH_3(p)$

(घ) $CH_3-CH_2-CH_2-OCH_3$

13.23 निम्नलिखित ईथरों को विलियम्सन संश्लेषण द्वारा बनाने के लिए अभिकर्मकों के नाम एवं समीकरण लिखिए:

(क) 1-प्रोपोक्सीप्रोपेन

(ख) एथॉक्सीबेंज़ीन

(ग) 2-मेथिल-2-मेथाक्सीप्रोपेन

(घ) 1-मेथाक्सीएथेन

13.24 कुछ विशेष प्रकार के ईथरों को विलियम्सन संश्लेषण द्वारा बनाने की सीमाओं को उदाहरणों द्वारा समझाइए।

13.25 प्रोपेन-1-ऑल से 1-प्रोपोक्सीप्रोपेन को किस प्रकार बनाया जाता है?

13.26 द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐल्कोहॉलों का अम्लीय निर्जलीकरण ईथरों को बनाने की उपयुक्त विधि नहीं है। कारण बताइए।

13.27 हाइड्रोजन आयोडाइड की निम्नलिखित के साथ अभिक्रिया के लिए समीकरण लिखिए :
(क) 1-प्रोपोक्सीप्रोपेन (ख) मेथॉक्सीबेंज़ीन, तथा (ग) बेंजिल एथिल ईथर

13.28 इस तथ्य की व्याख्या कीजिए कि ऐरिल ऐल्किल ईथरों में

(क) ऐल्कॉक्सी समूह बेंज़ीन वलय को इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन के प्रति सक्रियित करता है, तथा

(ख) यह आगामी प्रतिस्थापियों को बेंज़ीन वलय की ऑर्थो एवं पैरा स्थितियों की ओर निर्दिष्ट करता है।

13.29 निम्नलिखित अभिक्रियाओं के लिए समीकरण लिखिए:

(क) ऐनिसोल की फ्रीडेल-क्राफ्ट्स एल्किलीकरण अभिक्रिया

(ख) ऐनिसोल का नाइट्रोकरण

(ग) एथेनॉइक अम्ल माध्यम में ऐनिसोल का ब्रोमीनीकरण

(घ) ऐनिसोल का फ्रीडेल-क्राफ्ट्स ऐसीटिलीकरण।

एकक 14

ऑक्सीजन युक्त अभिलक्षकीय समूह वाले कार्बनिक यौगिक-II

(ऐल्डिहाइड, कीटोन, कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं उनके व्युत्पन्न)

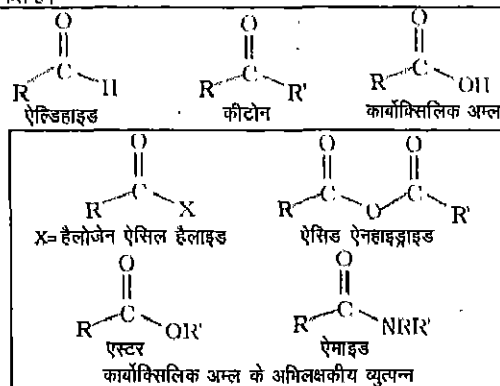
(ORGANIC COMPOUNDS WITH FUNCTIONAL GROUPS CONTAINING OXYGEN-II)

(Aldehydes, Ketones, Carboxylic acids and their derivatives)

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप :

- ऐल्डिहाइड, कीटोन, कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं उनके व्युत्पन्नों के रूढ़ नाम एवं आई.यू.पी.ए.सी. नाम लिख सकेंगे।
- उपरोक्त समूहों युक्त यौगिकों में विद्यमान अभिलक्षकीय समूहों की संरचना लिख सकेंगे।
- इन वर्गों के यौगिकों के भौतिक गुणधर्मों एवं रासायनिक अभिक्रियाशीलताओं के बीच परस्पर संबंध स्थापित करने, तथा कार्बोक्सिलिक अम्लों की शक्ति एवं संरचनाओं के मध्य परस्पर संबंध स्थापित कर सकेंगे।
- उपरोक्त वर्गों के यौगिकों के विरचन की विधियों एवं अभिक्रियाओं का वर्णन कर सकेंगे।
- ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों की नाभिकस्नेही संकलन (Nucleophilic addition) अभिक्रियाओं एवं ऐल्डॉल संघनन (Aldol Condensation) अभिक्रियाओं तथा नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापी अभिक्रियाओं की क्रियाविधि समझ पाएँगे।
- इस वर्ग के कुछ औद्योगीकीय महत्त्वपूर्ण सदस्य यौगिकों के रसायन को सीख सकेंगे।

"ऐसीटोन जो प्रोपेनोन भी कहलाता है घरेलू उपयोग, प्रयोगशाला और रासायनिक उद्योगों में वृहत् स्तर पर विलायक के रूप में प्रयुक्त होता है।"

पिछले एकक में आप ने ऐसे कार्बनिक यौगिकों का अध्ययन किया है जिनके अभिलक्षकीय समूह में ऑक्सीजन, कार्बन परमाणु से एकल आबंध द्वारा संयुक्त रहता है। इस एकक में आप दूसरे महत्त्वपूर्ण वर्ग के ऑक्सीजन युक्त कार्बनिक यौगिकों के बारे में अध्ययन करेंगे, जिनके अभिलक्षकीय समूह में ऑक्सीजन, कार्बन परमाणु से द्वि-आबंध द्वारा संयुक्त रहता है। इन यौगिकों में विद्यमान अभिलक्षकीय इकाई >C=O, को **कार्बोनिल समूह (carbonyl group)** कहते हैं। यद्यपि, कार्बोनिल समूह युक्त अनेक प्रकार के यौगिक संभव हैं, परंतु हम अपने अध्ययन को ऐसे कार्बनिक यौगिकों तक सीमित रखेंगे, जिनमें विद्यमान एक ऐसिल समूह (R–C=O), हाइड्रोजन, कार्बन, ऑक्सीजन हैलोजेन अथवा नाइट्रोजन द्वारा आबंधित होता है। इन यौगिकों को कार्बोनिल यौगिक कहते हैं, तथा उनका ऐल्डिहाइड, कीटोन, कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं उनके व्युत्पन्न वर्गों में वर्गीकृत किया गया है। कार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षकीय समूह

के व्युत्पन्नों को पुनः एस्टर, ऐसिल (अथवा ऐरिड) हैलाइड, ऐसिड ऐनहाइड्रॉइड एवं ऐमाइड उप-वर्गों में वर्गीकृत करते हैं। इन वर्गों के यौगिकों के सामान्य सूत्र नीचे दिए गए हैं। इन यौगिकों में विद्यमान अभिलक्षकीय समूहों को लाल रंग से प्रदर्शित किया गया है।

ऐसिड हैलाइड एवं ऐनहाइड्रॉइड अपनी उच्च अभिक्रियाशीलता के कारण प्रकृति में नहीं पाए जाते हैं। इसके विपरीत, अन्य कार्बोनिल यौगिक पौधों एवं जीवों में विस्तृत रूप में होते हैं। इन यौगिकों का जीवों को जीवित रखने के लिए सभी आवश्यक जैव रासायनिक प्रक्रियाओं में, एक महत्त्वपूर्ण योगदान होता है। इस वर्ग के यौगिक प्रकृति को सुगंध (fragrance) एवं स्वाद (flavour) प्रदान करते हैं तथा अनेक औषधियों को संघटित करते हैं। इस वर्ग के कुछ सदस्यों का उत्पादन वृहत् स्तर पर संपन्न होता है जो विलायक के रूप में उपयोग में लाए जाते हैं। इस वर्ग के यौगिकों द्वारा आसंजनशील पदार्थ (चिपकाने वाले पदार्थ), वर्णक (Pigment), पेंट, रेजिन, सुगंध, प्लास्टिक, वस्त्र, इत्यादि उत्पादित होते हैं। संश्लेषणात्मक दृष्टिकोण से इस वर्ग के यौगिक अत्यंत महत्त्वपूर्ण तथा कार्बनिक संश्लेषणों के केंद्र बिंदु होते हैं।

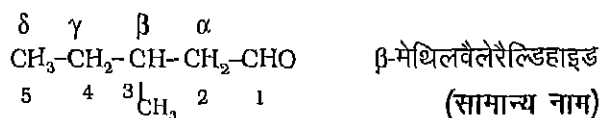
14.1 ऐल्डिहाइड एवं कीटोन

ऐल्डिहाइड एवं कीटोन सरलतम परंतु अत्यंत महत्त्वपूर्ण कार्बोनिल यौगिक होते हैं।

14.1.1 नामपद्धति (Nomenclature)

जैसा कि आप को ज्ञात है, खुली शृंखला वाले एलिफैटिक ऐल्डिहाइड एवं कीटोनों के आई.यू.पी.ए.सी. (I.U.P.A.C.) नाम प्राप्त करने लिए संगत ऐल्केन (alkane) के नाम के अंत पर स्थित -e के स्थान पर क्रमशः अल (-al) एवं ओन (-one) अनुलग्न लगाते हैं। सर्वप्रथम मूल ऐल्केन नाम को निश्चित करने के लिए, कार्बोनिल समूह युक्त सबसे लंबी शृंखला का चयन करते हैं। तत्पश्चात् कार्बन शृंखला को उस सिरे से अंकित करते हैं, जिधर से कार्बोनिल समूह को निम्नतम् अंक प्राप्त हो, तथा प्रतिस्थापियों को पूर्वलग्न के रूप में, अंग्रेज़ी अक्षरात्मक (alphabetical) क्रम में जोड़ देते हैं। प्रतिस्थापियों की कार्बन शृंखला में स्थिति को अरबी अंकों द्वारा प्रदर्शित करते हैं। चूँकि ऐल्डिहाइडिक समूह का कार्बन परमाणु, सदैव कार्बन शृंखला के अंत (सिरे) पर ही स्थित होता है, अतः इसे सदैव 1 संख्या दी जाती है, अतः नाम में यौगिक के नाम में ऐल्डिहाइड समूह की स्थिति व्यक्त करना आवश्यक नहीं होता है। चक्रीय कीटोनों पर भी यही नियम लागू होता है, जहाँ कार्बोनिल कार्बन परमाणु एक स्थिति पर होता है। परंतु जब एक ऐल्डिहाइड समूह वलय से संयुक्त होता है तो हाइड्रोकार्बन (चक्रीय ऐल्केन) का नाम लिखने के पश्चात् अनुलग्न कार्बेल्डिहाइड (Carbaldehyde) जोड़ देते हैं। वलय के कार्बन परमाणुओं का संख्याकन उस कार्बन परमाणु से आरंभ करते हैं, जिससे ऐल्डिहाइड समूह संयुक्त होता है। सरलतम् ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड, जिसमें ऐल्डिहाइड समूह बेंज़ीन वलय पर स्थित होता है, का नाम बेंज़ैल्डिहाइड है। यह सामान्य नाम आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC) पद्धति द्वारा भी स्वीकृत है। अन्य वलय प्रतिस्थापित ऐरौमैटिक ऐल्डिहाइडों के नाम बेंज़ैल्डिहाइड के व्युत्पन्न के रूप में दिए जाते हैं।

ऐल्डिहाइडों के रूढ़ नाम, संगत कार्बोक्सिलिक अम्लों के रूढ़ नामों (देखिए उपखंड 14.2.1) से, सिरे पर स्थित अनुलग्न इक ऐसिड (-ic acid) के स्थान पर ऐल्डिहाइड (aldehyde) अनुलग्न लगा कर प्राप्त करते हैं। कार्बन शृंखला में प्रतिस्थापियों की स्थिति को ग्रीक अक्षरों α, β, γ, δ आदि से प्रदर्शित करते हैं। उस कार्बन परमाणु को अल्फा (α) कार्बन कहते हैं जो सीधे ऐल्डिहाइड समूह के कार्बन परमाणु से संलग्न होता है। तत्पश्चात् दूसरे के कार्बन परमाणु को बीटा (β) कार्बन कहते हैं तथा यह क्रम इसी प्रकार से आगे चलता रहता है। नामकरण की इस विधि को हम निम्न उदाहरण द्वारा समझा सकते हैं।

$$\overset{\delta}{\underset{5}{CH_3}}-\overset{\gamma}{\underset{4}{CH_2}}-\overset{\beta}{\underset{3}{CH}}(CH_3)-\overset{\alpha}{\underset{2}{CH_2}}-\underset{1}{CHO}$$

β-मेथिलवैलेरैल्डिहाइड
(सामान्य नाम)

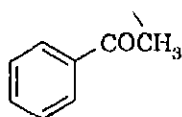
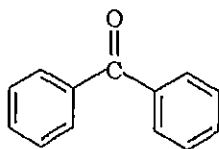
3-मेथिलपेंटेनल
(आई.यू.पी.ए.सी. नाम)

कीटोनों के सामान्य नाम प्राप्त करने के लिए, कार्बोनिल समूह से सीधे जुड़े, **ऐल्किल** अथवा **ऐरिल समूहों** को **कीटोन** शब्द के पहले जोड़ देते हैं। सरलतम कीटोन, CH_3COCH_3, को ऐसीटोन कहते हैं। प्रतिस्थापी समूहों को ग्रीक अक्षरों α, α′, β, β′ आदि द्वारा प्रदर्शित करते हैं। α, α′ कार्बन परमाणु वे कार्बन परमाणु होते हैं, जो सीधे कार्बोनिल समूह (>C=O) से संलग्न होते हैं। ऐरौमैटिक कीटोनों, जहाँ पर काबोनिल समूह बेंज़ीन वलय से संलग्न

$COCH_3$

ऐसीटोफ़ीनोन

O

C

बेंजोफ़ीनोन

होता है, को फ़ीनोन (phenones) कहते हैं। इस प्रकार के कुछ नाम आई.यू.पी.ए.सी. नामपद्धति द्वारा स्वीकृत हैं। कुछ ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के सामान्य एवं आई.यू.पी.ए.सी. नाम सारणी 14.1 में दिए गए हैं।

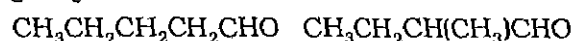
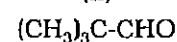
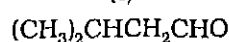
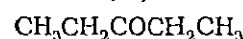
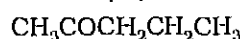
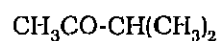
उदाहरण 14.1

[illegible] आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति के अनुसार दीजिए, जिनका आण्विक सूत्र $C_5 H_{10}O$ है।

हल

आण्विक सूत्र संकेत करता है कि सभी कार्बोनिल यौगिक खुली श्रृंखला वाले हैं जिनकी निम्न संरचनाएँ संभव है।

$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$ पेंटेनैल (I)	$CH_3CH_2CH(CH_3)CHO$ 2-मेथिलब्यूटेनैल (II)
$(CH_3)_2CHCH_2CHO$ 3-मेथिलब्यूटेनैल (III)	$(CH_3)_3C\text{-}CHO$ 2,2-डाइमेथिलप्रोपेनैल (IV)
$CH_3COCH_2CH_2CH_3$ पेंटेन-2-ओन (V)	$CH_3CH_2COCH_2CH_3$ पेंटेन-3-ओन (VI)

$CH_3CO\text{-}CH(CH_3)_2$

3-मेथिलब्यूटेन-2-ओन

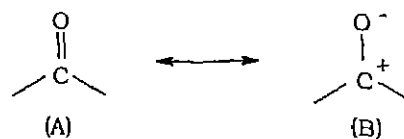
(VII)

सारणी 14.1 : कुछ ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के सामान्य एवं आई.यू.पी.ए.सी. नाम

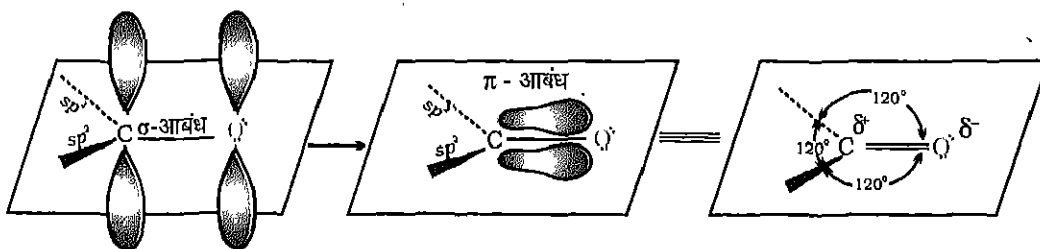
संरचना	सामान्य नाम	आई.यू.पी.ए.सी. नाम
ऐल्डिहाइड		
HCHO	फार्मेल्डिहाइड	मेथैनल
CH_3CHO	ऐसीटैल्डिहाइड	एथेनल
$(CH_3)_2CHCHO$	आइसोब्यूटिरऐल्डिहाइड	2-मेथिलप्रोपेनल
H_3C ... CHO	γ -मेथिलसाइक्लोहेक्सेनकार्बेल्डिहाइड	3-मेथिलसाइक्लोहेक्सेनकार्बेल्डिहाइड
CHO ... CH_3	o-टॉलूऐल्डिहाइड	2-मेथिलबेंज़ैल्डिहाइड
$CH_3CH{=}CHCHO$	क्रोटन-ऐल्डिहाइड	ब्यूट-2-ईनैल
कीटोन		
$CH_3COCH_2CH_2CH_3$	मेथिल n-प्रोपिल कीटोन	पेंटेन-2-ओन
$(CH_3)_2CHCOCH(CH_3)_2$	डाइआइसोप्रोपिल कीटोन	2,4-डाइएथिलपेंटेन-3-ओन
O ... CH_3	α -मेथिल साइक्लोहेक्सेनोन	2-मेथिलसाइक्लोहेक्सेनोन
$CH_3COCOCH_3$	डाइऐसीटिल	ब्यूटेन-2,3-डाइओन
$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$	मेसिटिल ऑक्साइड	4-मेथिलपेंट-3-ईन-2-ओन

14.1.2 कार्बोनिल समूह की संरचना

ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के कार्बोनिल समूह का कार्बन परमाणु sp^2-संकरित होता है, तथा तीनों सिग्मा (σ) आबंध निर्मित करता है। इन तीनों आबंधों में परस्पर 120° का कोण होता है। इन तीनों सिग्मा (σ) आबंधों में से, एक सिग्मा (σ) आबंध ऑक्सीजन परमाणु के साथ निर्मित होता है तथा अन्य दो सिग्मा आबंध, कार्बन परमाणुओं के साथ एवं/अथवा हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ निर्मित होते हैं। चौथा संयोजकता इलेक्ट्रॉन जो कार्बन के असंकरित p-कक्षक में होता है, ऑक्सीजन के p-कक्षक के साथ अतिव्यापन करके एक π-आबंध बनाता है। ऑक्सीजन परमाणु में दो इलेक्ट्रॉन युग्म, उसके बचे हुए कक्षको में विद्यमान होते हैं। कार्बोनिल समूह का कार्बन परमाणु एवं इससे आबंधित तीन परमाणु एक ही तल में होते हैं। इस तल के ऊपर एवं नीचे π-इलेक्ट्रॉनों का मेघ होता है जैसा कि चित्र 14.1 में प्रदर्शित किया गया है।

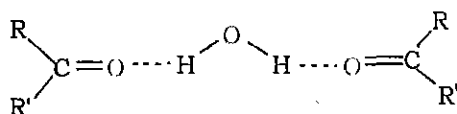
ऑक्सीजन की विद्युत्ऋणात्मकता कार्बन की अपेक्षा अधिक होने के कारण, कार्बन-ऑक्सीजन द्वि-आबंध ध्रुवित होता है। विशेष रूप से ढीले आबंधित π-इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन की ओर प्रबलता से खींचे जाते हैं, जिसके फलस्वरूप ऑक्सीजन पर आंशिक ऋणात्मक आवेश तथा कार्बन पर आंशिक धनात्मक आवेश होता है। जिनको क्रमशः δ^- एवं δ^+ द्वारा प्रदर्शित करते हैं। इस प्रकार, कार्बोनिक समूह का कार्बन परमाणु एक इलेक्ट्रॉनस्नेही (electrophilic; लूइस अम्ल) एवं कार्बोनिल ऑक्सीजन एक नाभिकस्नेही (nucleophilic; लूइस क्षार) केंद्र होता है। कार्बोनिल यौगिकों का काफ़ी द्विध्रुव-आघूर्ण होता है तथा ये ईथरों की अपेक्षा अधिक ध्रुवीय होते हैं। उदाहरणार्थ – एथेनैल, प्रोपेनोन एवं डाइएथिल ईथर के द्विध्रुव-आघूर्ण क्रमशः 2.72 D, 2.88 D एवं 1.18 D होते हैं। कार्बोनिल यौगिकों की उच्च ध्रुवता, कार्बोनिल समूह के उच्च ध्रुवीय लक्षण के कारण होती है। कार्बोनिल समूह की उच्च ध्रुवता अनुनाद के आधार पर समझाई जा सकती है जिसमें एक उदासीन संरचना (A) एवं एक द्वि-ध्रुवी संरचना (B) होती हैं जैसा कि नीचे प्रदर्शित किया गया है :

14.1.3 भौतिक गुणधर्म (Physical Properties)

मेथैनैल कक्ष-ताप पर एक गैस होती है। एथेनैल एक वाष्पशील द्रव होता है जिसका क्वथनांक 294 K होता है। अन्य ऐल्डिहाइड एवं कीटोन कक्ष-ताप पर द्रव अथवा ठोस होते हैं। ऐल्डिहाइड वर्ग के निम्नतर सदस्यों की तीक्ष्ण गंध होती है। जैसे-जैसे अणुओं का आकार बढ़ता है गंध कम तीक्ष्ण होती जाती है, तथा सुगंध बढ़ती जाती है। वास्तव में, प्रकृति में पाए जाने वाले अनेक ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों का उपयोग सुगंध उद्योगों एवं सुरूचि कर्मकों के रूप में करते हैं।

तुलनात्मक आण्विक द्रव्यमान वाले अध्रुवीय यौगिकों (हाइड्रोकार्बनों) अथवा अल्प ध्रुवीय यौगिकों (ईथरों) की अपेक्षा, अंतरा-अणुक द्विध्रुव-द्विध्रुव आकषर्ण क्रिया (intermolecular dipole-dipole attraction) के फलस्वरूप कार्बोनिल यौगिकों के क्वथनांक उच्च होते हैं। परंतु इनके क्वथनांक, तुलनात्मक आण्विक द्रव्यमानों वाले ऐल्कोहॉलों से कम होते हैं क्योंकि ऐल्कोहॉलों के विपरीत, कार्बोनिल यौगिकों में अंतरा अणुक हाइड्रोजन-आबंध विद्यमान नहीं होता है। निम्नलिखित यौगिकों के क्वथनांकों की तुलना से यह तथ्य स्पष्ट हो जाता है।

चित्र 14.1 कार्बोनिल समूह की संरचना

यौगिक	क्वथनांक b.p.(K)	आण्विक द्रव्यमान
पेंटेन	309	72
एथॉक्सीएथेन	308	74
ब्यूटेनैल	349	72
ब्यूटेन-2-ओन	353	72
ब्यूटेन-1-ऑल	391	74

मेथैनैल, एथेनैल, एवं प्रापेनोन जैसे ऐल्डिहाइड एवं कीटोन वर्गों के सदस्य, जल के साथ हाइड्रोजन-आबंध बनाने के कारण, जल में मिश्रणीय होते हैं। इस प्रक्रिया को नीचे दर्शाया गया है :

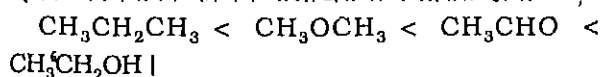
$$R(R')C{=}O\cdots H{-}O{-}H\cdots O{=}C(R)R'$$

जैसे-जैसे ऐल्किल समूह का आकार बढ़ता है, इनकी घुलनशीलता शीघ्रता से घटती जाती है। परंतु निम्न एवं उच्च सभी ऐल्डिहाइड एवं कीटोन सभी कार्बनिक विलायकों जैसे बेंज़ीन, ईथर, मेथैनॉल, आदि में सुगमतापूर्वक घुलनशील होते हैं।

उदाहरण 14.2

निम्नलिखित यौगिकों को उनके क्वथनांकों के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए: CH_3CHO, CH_3CH_2OH, CH_3OCH_3, $CH_3CH_2CH_3$।

हल

इन यौगिकों के आण्विक द्रव्यमान मिलते-जुलते हैं। यद्यपि, केवल CH_3CH_2OH ही, अत्यधिक अंतर अणुक हाइड्रोजन-आबंधन के कारण एक संगुणित द्रव है। CH_3CHO, CH_3OCH_3 की अपेक्षा अधिक ध्रुवीय होता है। अतः CH_3CHO में अंतरा-अणुक द्विध्रुव-द्विध्रुव आकर्षण प्रबल होता है। प्रोपेन, $CH_3CH_2CH_3$ अणु में केवल दुर्बल वांडर वाल्स बल (van der Waals forces) होते हैं। अतः इनके क्वथनांकों का निम्नलिखित क्रम प्रेक्षित होगा :

$CH_3CH_2CH_3 < CH_3OCH_3 < CH_3CHO < CH_3CH_2OH$।

14.1.4 विरचन की सामान्य विधियाँ

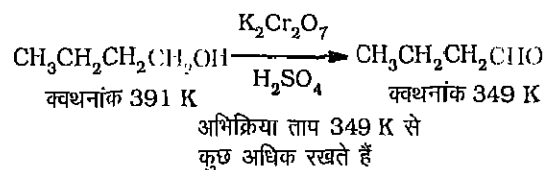
ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के विरचन की कुछ महत्त्वपूर्ण सामान्य विधियाँ इस प्रकार हैं :

(क) ऐल्कोहॉल से (From alcohol)

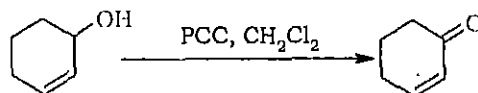
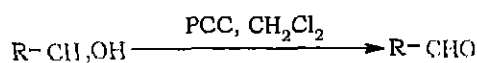
(i) ऑक्सीकरण द्वारा (By Oxidation): प्राथमिक एवं द्वितीयक ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण के द्वारा क्रमशः ऐल्डिहाइड एवं कीटोन प्राप्त होते हैं (उपखंड 13.4.2)। पोटैशियम परमैंगनेट ($KMnO_4$), पोटैशियम डाइक्रोमेट ($K_2Cr_2O_7$) एवं क्रोमिक ऑक्साइड (CrO_3) ऑक्सीकारक आमतौर पर उपयोग में लाए जाते हैं। चूँकि ये प्रबल ऑक्सीकारक हैं, अतः प्राथमिक ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से प्राप्त ऐल्डिहाइड आगे ऑक्सीकृत होकर संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल देते हैं।

कुछ निम्न आण्विक द्रव्यमानों वाले प्राथमिक ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण से ऐल्डिहाइड प्राप्त हो सकते हैं। चूँकि ऐल्डिहाइड का क्वथनांक संगत ऐल्कोहॉल से कम होता है। अतः अगर अभिक्रिया के ताप को इस प्रकार व्यवस्थित रखें कि जैसे-जैसे ऐल्डिहाइड उत्पन्न हो, वह आसवित होकर अभिक्रिया मिश्रण से बाहर निकल जाए तो उसको आगे ऑक्सीकरण से रोका जा सकता है।

$$\underset{\text{क्वथनांक 391 K}}{CH_3CH_2CH_2CH_2OH} \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} \underset{\text{क्वथनांक 349 K}}{CH_3CH_2CH_2CHO}$$

अभिक्रिया ताप 349 K से कुछ अधिक रखते हैं

कॉलिंज़ अभिकर्मक (Collins Reagent) एवं पिरिडीनियम क्लोरोक्रोमेट (Pyridinium Chloro-Chromate $C_5H_5NH^+CrO_3Cl^-$) संक्षेप में पी.सी.सी. (P.C.C.) मृदु अभिकर्मक हैं जो प्राथमिक ऐल्कोहॉलों को ऐल्डिहाइडों एवं द्वितीयक ऐल्कोहॉलों को कीटोनों में ऑक्सीकृत कर देते हैं। इस अभिक्रिया में डाइक्लोरोमेथैन विलायक का उपयोग किया जाता है। *इन अभिकर्मकों के साथ ऐल्डिहाइड आगे संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल में ऑक्सीकृत नहीं होते हैं।* कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध भी इन अभिकर्मकों से अप्रभावित रहता है। पिरिडीन (C_5H_5N), क्रोमिक ऑक्साइड (CrO_3) एवं HCl को डाईक्लोरोमेथैन में मिश्रित करके पी.सी.सी. का विरचन करते हैं।

$$R{-}CH_2OH \xrightarrow{PCC,\ CH_2Cl_2} R{-}CHO$$

$$\text{cyclohex-2-en-1-ol} \xrightarrow{PCC,\ CH_2Cl_2} \text{cyclohex-2-en-1-one}$$

(ii) *विहाइड्रोजनीकरण द्वारा:* यह विधि वाष्पशील ऐल्कोहॉलों के लिए उचित होती है तथा यह एक औद्योगिक अनुप्रयोग की विधि है। इस विधि में तप्त सिल्वर अथवा कॉपर जैसे धातु उत्प्रेरक के ऊपर ऐल्कोहॉल वाष्प को प्रवाहित करते हैं। इसके फलस्वरूप प्राथमिक ऐल्कोहॉल ऐल्डिहाइड एवं द्वितीयक ऐल्कोहॉल कीटोन प्रदान करते हैं (उपखंड 13.4.2)।

(ख) ऐसिड क्लोराइडों से (From acid chlorides)

ऐसिड क्लोराइडों को ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों में अपचित कर सकते हैं। इन अभिक्रियाओं की उपखंड 14.3.4 में परिचर्चा की जाएगी।

(ग) नाइट्राइलों से (From nitriles)

नाइट्राइलों से ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों का विरचन कर सकते हैं (एकक 15)।

(घ) हाइड्रोकार्बनों से (From hydrocarbons)

(i) *ऐल्कीनों के ओज़ोनीकरण द्वारा:* जैसा कि आप जानते हैं (कक्षा XI, एकक 15), ऐल्कीनों के ओज़ोनीकरण के पश्चात् प्राप्त उत्पाद की ज़िंक धूल एवं जल के साथ अभिक्रिया के उपरांत ऐल्डिहाइड, कीटोन अथवा दोनों के मिश्रण प्राप्त होते हैं। प्राप्त उत्पादों की प्रकृति, ऐल्कीन के प्रतिस्थापन के प्रकार पर, निर्भर करती है।

(ii) *ऐल्काइनों के जलयोजन द्वारा:* जैसा कि आप को ज्ञात है (कक्षा XI, एकक 15), एथाइन H_2SO_4 एवं $HgSO_4$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में, जल के साथ संकलन अभिक्रिया करके ऐसीटऐल्डिहाइड प्रदान करती है। अन्य सभी ऐल्काइने कीटोन प्रदान करती हैं।

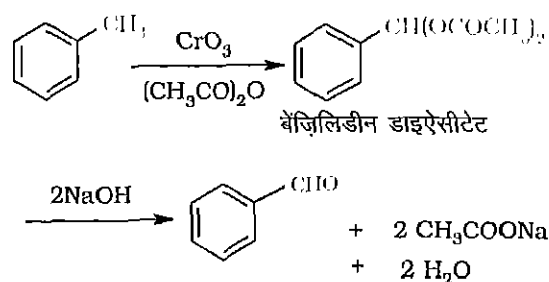
(iii) *मेथिलबेंज़ीनों के ऑक्सीकरण द्वारा:* ऐसे ऐरोमैटिक यौगिकों, जिनमें बेंज़ीन वलय में मेथिल समूह संलग्न होता है, के ऐसीटिक ऐनहाइड्रॉइड की उपस्थिति में, क्रोमिक ऑक्साइड CrO_3 के साथ ऑक्सीकरण के उपरांत संगत ऐल्डिहाइड प्रदान करते हैं। प्राप्त ऐल्डिहाइड का आगे ऑक्सीकरण संभव नहीं होता है क्योंकि ऐल्डिहाइड ऐसीटिक ऐनहाइड्रॉइड के साथ अभिक्रिया करके एक ऑक्सीकृत न हो सकने वाला बेंज़िलिडीन डाइऐसीटेट व्युत्पन्न प्रदान करता है जो क्षार के साथ जल-अपघटन द्वारा ऐल्डिहाइड देता है।

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{CrO_3} C_6H_5CH(OCOCH_3)_2$$

बेंज़िलिडीन डाइऐसीटेट

$$\xrightarrow{2NaOH} C_6H_5CHO + 2\,CH_3COONa + 2\,H_2O$$

उदाहरण 14.3

[illegible]

(क) ब्यूटेन-1-ऑल से ब्यूटेनैल
(ख) साइक्लोहेक्सेनॉल से साइक्लोहेक्सेनोन
(ग) पेंट-3-ईन-2-ऑल से पेंट-3-ईन-2-ओन
(घ) ब्यूट-2-ईन से एथेनल
(च) ब्यूट-1-आइन से ब्यूटेन-2-ओन
(छ) p-नाइट्रोटॉलूईन से p-नाइट्रोबेंज़ैल्डिहाइड

हल

(क) $C_5H_5NH^+ CrO_3Cl^-$ (PCC) (कॉलिंज़ अभिकर्मक) अथवा पी.सी.सी.
(ख) $K_2Cr_2O_7/KMnO_4$ अम्लीय माध्यम में
(ग) (P.C.C.) (पी.सी.सी.)
(घ) O_3/H_2O – Zn धूल
(च) तनु $H_2SO_4 - HgSO_4$
(छ) CrO_3, $(CH_3CO)_2O$ की उपस्थिति में।

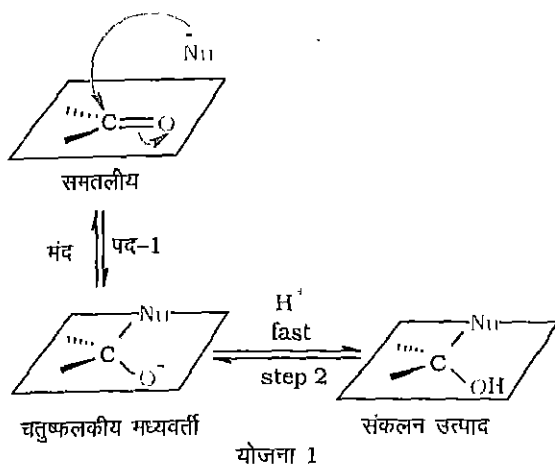
14.1.5 रासायनिक अभिक्रियाएँ (Chemical Reactions)

ऐल्डिहाइड एवं कीटोन एक सदृश्य अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं क्योंकि इनमें कार्बोनिल अभिलक्षकीय समूह उपस्थित होता है।

(अ) नाभिकस्नेही संकलन अभिक्रियाएँ

कार्बन-ऑक्सीजन द्वि-आबंध होने के कारण, ऐल्डिहाइड एवं कीटोन संकलन अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं। कार्बन-ऑक्सीजन द्विआबंध पर नाभिकस्नेही संकलन अभिक्रियाएँ, ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों की सर्वाधिक प्रतिरूपी अभिक्रियाएँ हैं।

(i) नाभिकस्नेही संकलन अभिक्रियाओं की क्रियाविधि : नाभिकस्नेही अभिकर्मक कार्बोनिल समूह के कार्बन परमाणु

योजना 1

पर कार्बोनिल समूह तल के ऊपर अथवा नीचे से आक्रमण कर सकता है जिसके फलस्वरूप C-Nu आबंध बनता है। इसके साथ-ही-साथ दुर्बल कार्बन-ऑक्सीजन पाई (pi)-आबंध का विषमांश विदलन (heterolytic fission) होता है, जिसके फलस्वरूप पाई (π) आबंध का इलेक्ट्रॉन युग्म पूर्णरूप से ऑक्सीजन पर स्थानांतरित हो जाता है। अतः ऑक्सीजन परमाणु ऋणात्मक आवेश प्राप्त कर लेता है, जिसको वह अपनी उच्च विद्युत्-ऋणात्मकता के कारण अपने पास सुगमतापूर्वक रखने में सक्षम होता है। इस प्रक्रिया में, कार्बोनिल समूह के कार्बन परमाणु का संकरण त्रिकोणी से चतुष्फलकीय में परिवर्तित हो जाता है, तथा ऑक्सीजन ऋणात्मक आवेश लिए कार्बोनिल समूह के तल से बाहर निकल जाता है। ऋणात्मक चतुष्फलकीय अभिक्रिया मध्यवर्ती क्षारीय है जो अभिक्रिया माध्यम से एक प्रोटॉन लेकर एक विद्युत्-उदासीन उत्पाद देता है। नेट परिणाम कार्बोनिल कार्बन-ऑक्सीजन द्वि-आबंध पर Nu^- एवं H^+ का संकलन होता है **(योजना-1)**।

(ii) अभिक्रियाशीलता : नाभिकस्नेही संकलन अभिक्रियाओं में, कीटोन की अपेक्षा ऐल्डिहाइड अधिक अभिक्रियाशील होते हैं। इस तथ्य को इलेक्ट्रॉनिक एवं त्रिविमी (steric) प्रभावों द्वारा समझा जा सकता है। उपरोक्त योजना-1 का पद-1 इलेक्ट्रॉन अपनयक समूहों द्वारा त्वरित एवं इलेक्ट्रॉन दाता समूहों द्वारा मंदित होता है। ऐल्डिहाइड का कार्बोनिल समूह केवल एक ही इलेक्ट्रॉन दाता समूह से संलग्न होता है जबकि कीटोन का कार्बोनिल समूह दो इलेक्ट्रॉन दाता समूहों से संलग्न रहता है। अतः ऐल्डिहाइड, कीटोनों की अपेक्षा शीघ्रतापूर्वक अभिक्रिया करते हैं। पुनःश्च, चतुष्फलकीय अभिक्रिया मध्यवर्ती अगर स्थूल समूहों से संलग्न होगा, तो मध्यवर्ती अधिक संकुलित (crowded) हो जाएगा। चूँकि ऐल्डिहाइडों का कार्बोनिल समूह केवल एक ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह तथा एक हाइड्रोजन परमाणु से संयुक्त रहता है जबकि कीटोनों का कार्बोनिल समूह दो ऐल्किल अथवा दो ऐरिल समूहों से संलग्न रहता है, अतः ऐल्डिहाइड अधिक तीव्रता से नाभिकस्नेही संकलन अभिक्रिया संपन्न करेंगे।

उदाहरण 14.4

[illegible] संकलन अभिक्रियाओं में, उनकी अभिक्रियाशीलता के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

(क) एथेनैल, प्रोपेनैल, प्रोपेनोन, ब्यूटेनोन

(ख) बेंज़ैल्डिहाइड, *p*-टॉलुऐल्डिहाइड, *p*-नाइट्रोबेंज़ैल्डिहाइड, ऐसीटोफ़ीनोन।

हल

(क) इलेक्ट्रॉन-दाता प्रभाव तथा त्रिविमी संकुलन दोनों ही दिए गए क्रम में बढ़ते हैं। अतः नाभिकस्नेही संकलन अभिक्रियाओं में अभिक्रियाशीलता दिए गए क्रम में घटती है। फलतः बढ़ता हुआ क्रम निम्नलिखित होगाः

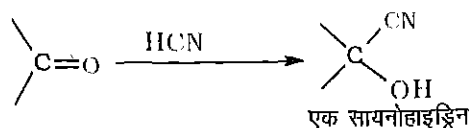
ब्यूटेनोन < प्रोपेनोन < प्रोपेनैल < एथेनैल

(ख) ऐसीटोफ़ीनोन, एक कीटोन है शेष सभी यौगिक ऐल्डिहाइड हैं, अतः ऐसीटोफ़ीनोन की अभिक्रियाशीलता निम्नतम् होगी। p-टॉलूऐल्डिहाइड में, बेंज़ीन वलय में कार्बोनिल समूह के सापेक्ष *पैरा* स्थिति पर एक इलेक्ट्रॉन दाता समूह मेथिल विद्यमान है जबकि *p*-नाइट्रोबेंज़ैल्डिहाइड में, बेंज़ीन वलय में *पैरा* स्थिति पर एक इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह विद्यमान है। अतः *p*-टॉलूऐल्डिहाइड, बेंज़ैल्डिहाइड की अपेक्षा कम अभिक्रियाशील एवं *p*-नाइट्रोबेंज़ैल्डिहाइड बेंज़ैल्डिहाइड से अधिक अभिक्रियाशील होगा। अतः पूछा गया क्रम निम्नलिखित होगाः

ऐसीटोफ़ीनोन < टॉलूऐल्डिहाइड < बेंज़ैल्डिहाइड < नाइट्रोबेंज़ैल्डिहाइड

(iii) नाभिकस्नेही संकलन अभिक्रियाओं के कुछ महत्त्वपूर्ण उदाहरण

(क) *हाइड्रोजन सायनाइड (HCN) का संकलनः* हाइड्रोजन सायनाइड ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों से संयुक्त होकर संगत सायनोहाइड्रिन देता है।

$$>C=O \xrightarrow{HCN} >C(CN)(OH)$$

एक सायनोहाइड्रिन

यह अभिक्रिया क्षार के साथ उत्प्रेरित होती है।

सायनोहाइड्रिन उपयोगी संश्लेषित मध्यवर्ती होते हैं।

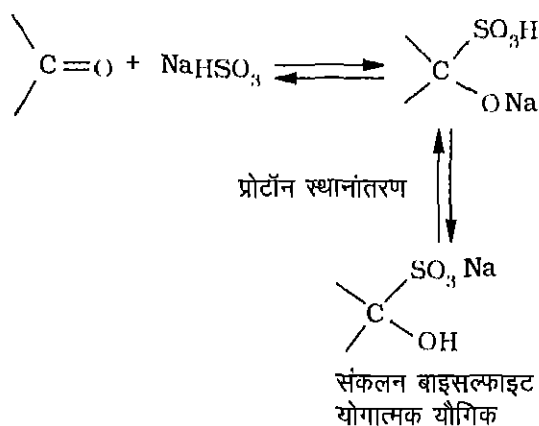
(ख) *सोडियम बाइसल्फाइट का संकलन:* ऐल्डिहाइड एवं कीटोन, सोडियम बाइसल्फाइट के साथ संयुक्त होकर क्रिस्टलीय संकलन उत्पाद देते हैं।

अधिकांश ऐल्डिहाइडों के लिए यह साम्यावस्था दाईं ओर स्थित होती है, तथा अधिकांश कीटोनों के लिए यह साम्यावस्था बाईं ओर स्थित होती है। बाइसल्फाइट संकलन उत्पाद को, तनु खनिज अम्ल अथवा क्षार के साथ विवेचित करके, पुनः मूल कार्बोनिल यौगिक में परिवर्तित कर सकते हैं। ऐल्डिहाइडों के पृथक्करण एवं परिष्करण के लिए सोडियम बाइसल्फाइट यौगिकों का उपयोग करते हैं।

$$>C=O + NaHSO_3 \rightleftharpoons >C(SO_3H)(ONa)$$

प्रोटॉन स्थानांतरण $\updownarrow$

$$>C(SO_3Na)(OH)$$

संकलन बाइसल्फाइट
योगात्मक यौगिक

(ग) *ग्रीन्यार अभिकर्मकों का संकलन:* देखिए एकक 13।

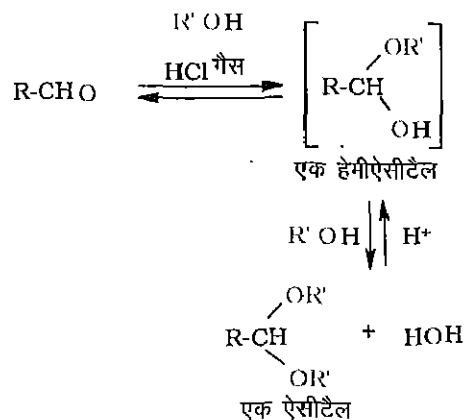
(घ) *ऐल्कोहॉलों का संकलन:* ऐल्डिहाइड मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉलों के दो अणुओं के साथ, शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड की उपस्थिति में अभिक्रिया करके, जेम-डाइऐल्कॉक्सी यौगिक जिन्हें ऐसीटैल कहते हैं, निर्मित करते हैं। प्रारंभ में एक ऐल्कॉक्सीऐल्कोहॉल मध्यवर्ती, जिसे हेमीऐसीटैल कहते हैं, कार्बोनिल यौगिक के साथ ऐल्कोहॉल के नाभिकस्नेही संकलन अभिक्रिया के फलस्वरूप निर्मित होता है। हेमीऐसीटैल अम्ल की उपस्थिति में अस्थायी होता है तथा ऐल्कोहॉल के एक तुल्यांक के साथ अभिक्रिया करके ऐसीटैल प्रदान करता है।

$$R\text{-}CHO \underset{}{\overset{R'OH,\ HCl\ \text{गैस}}{\rightleftharpoons}} \left[R\text{-}CH(OR')(OH)\right]$$

एक हेमीऐसीटैल

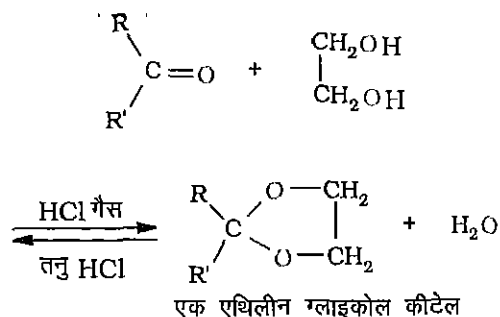
$R'OH \downarrow\uparrow H^+$

$$R\text{-}CH(OR')(OR') + HOH$$

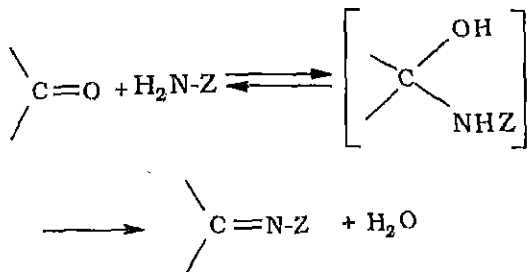
एक ऐसीटैल

कीटोन इन्हीं अभिक्रिया परिस्थितियों में, एथिलीन ग्लाइकॉल के साथ अभिक्रिया करके एक चक्रीय उत्पाद जिसे एथिलीन ग्लाइकॉल कीटेल कहते हैं, प्रदान करता है।

इस अभिक्रिया में उत्पन्न जल को शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड गैस शोषित कर लेती है। जिससे साम्यावस्था अग्र अभिक्रिया दिशा की ओर बढ़ती जाती है। ऐसीटैल एवं कीटेल जलीय खनिज अम्लों के साथ जल-अपघटित हो जाते हैं।

$$RR'C=O + \begin{array}{c}CH_2OH\\ |\\ CH_2OH\end{array} \underset{\text{तनु } HCl}{\overset{HCl\ \text{गैस}}{\rightleftharpoons}} RR'C\begin{array}{l}O-CH_2\\ \quad\ |\\ O-CH_2\end{array} + H_2O$$

एक एथिलीन ग्लाइकोल कीटेल

(च) *अमोनिया एवं उसके व्युत्पन्नों का संकलन:* नाइट्रोजन नाभिक स्नेही से अमोनिया एवं उसके व्युत्पन्न, $H_2N\text{-}Z$ ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के कार्बोनिल समूह पर संकलन करते हैं। यह अभिक्रिया उत्क्रमणीय होती है, तथा अम्ल से उत्प्रेरित होती है। चतुष्फलकीय संकलन उत्पाद के द्रुत निर्जलीकरण के कारण साम्यावस्था उत्पाद के बनने में सहायक होती है। इसका नेट परिणाम, कार्बोनिल यौगिक के $>C=O$ समूह का $>C=N\text{-}Z$ समूह में परिवर्तन होना है। उदाहरणार्थ : एक ऐमीन, RNH_2 के साथ एक इमीन ($>C=NR$)

प्राप्त होती है, जबकि हाइड्रैजीन (H_2N-NH_2) से हमें एक हाइड्रैज़ोन ($>C=N-NH_2$) प्राप्त होता है, एवं 2,4-डाइनाइट्रोफ़ेनिलहाइड्रैजीन [$2,4-(NO_2)_2C_6H_3-NHNH_2$] के साथ हमें संगत डाइनाइट्रोफ़ेनिलहाइड्रैज़ोन [$>C=N-NC_6H_3(NO_2)_2$] प्राप्त होता है। 2,4-डाइनाइट्रोफ़ेनिलहाइड्रैज़ोन व्युत्पन्न पीत, नारंगी अथवा लाल रंग के ठोस होते हैं जो ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के अभिलक्षण में उपयोगी होते हैं।

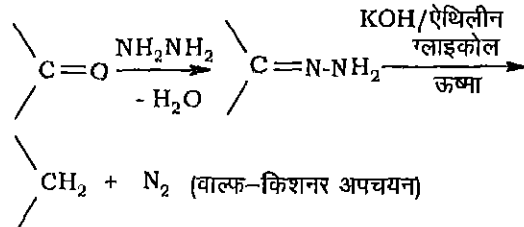
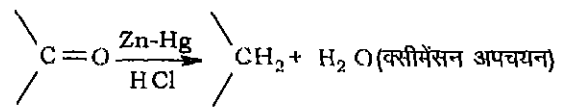
$$>C=O + H_2N\text{-}Z \rightleftharpoons \left[>C<^{OH}_{NHZ}\right] \longrightarrow >C=N\text{-}Z + H_2O$$

Z = ऐल्किल, ऐरिल, OH, NH_2, C_6H_5NH, $NHCONH_2$, इत्यादि।

(ब) अपचयन (**Reduction**)

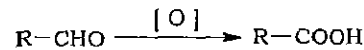
(क) ऐल्कोहॉलों में अपचयन: सोडियमबोरोहाइड्राइड ($NaBH_4$) एवं लिथियम ऐलूमिनियम हाइड्रॉइड ($LiAlH_4$) जैसे जटिल धातु हाइड्रॉइडों द्वारा ऐल्डिहाइड एवं कीटोन अपचित होकर क्रमशः प्राथमिक एवं द्वितीयक ऐल्कोहॉल प्रदान करते हैं। इसी प्रकार से Pt, Pd अथवा Ni उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऐल्डिहाइड एवं कीटोन अपचित होकर क्रमशः प्राथमिक एवं द्वितीयक ऐल्कोहॉल प्रदान करते हैं (एकक-13)।

(ख) हाइड्रोकार्बनों में अपचयन: ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों को अमलगमित जिंक एवं सांद्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ विवेचित करने पर उनका कार्बोनिल समूह ($>C=O$), $>CH_2$ समूह में अपचित हो जाता है। इस अभिक्रिया को **क्लीमेंसन अपचयन (Clemmensen reduction)** कहते हैं। इसी प्रकार, हाइड्रैजीन के विवेचन के बाद KOH के साथ एथिलीन ग्लाइकोल, जिसका उच्च क्वथनांक होता है, में गर्म करने के फलस्वरूप कार्बोनिल यौगिकों का $>C=O$ समूह, $>CH_2$ समूह में अपचित हो जाता है। इस अभिक्रिया को **वाल्फ-किशनर अपचयन (Wolff-Kishner reduction)** कहते हैं।

$$>C=O \xrightarrow[HCl]{Zn\text{-}Hg} >CH_2 + H_2O \text{ (क्लीमेंसन अपचयन)}$$

$$>C=O \xrightarrow[-H_2O]{NH_2NH_2} >C=N\text{-}NH_2 \xrightarrow[\text{ऊष्मा}]{\text{KOH/ऐथिलीन ग्लाइकोल}} >CH_2 + N_2 \text{ (वाल्फ–किशनर अपचयन)}$$

(ग) ऑक्सीकरण (अपचयन)

ऑक्सीकरण अभिक्रियाओं में ऐल्डिहाइड कीटोन से भिन्न व्यवहार करते हैं। नाइट्रिक अम्ल, पोटैशियम परमैंगनेट, पोटैशियम डाइक्रोमेट इत्यादि जैसे सामान्य ऑक्सीकारकों के साथ ऐल्डिहाइड ऑक्सीकृत होकर संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल प्रदान करते हैं। Ag^+ एवं Cu^{2+} आयन जैसे मृदु ऑक्सीकारक भी क्षारीय माध्यम में ऐल्डिहाइडों को ऑक्सीकृत कर देते हैं।

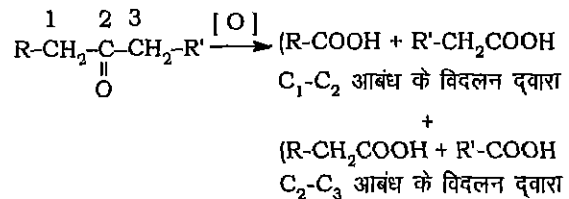
$$R-CHO \xrightarrow{[O]} R-COOH$$

कीटोन सुगमतापूर्वक ऑक्सीकृत नहीं होते हैं। परंतु प्रबल ऑक्सीकरण परिस्थितियों में, कीटोनों के कार्बन-कार्बन आबंध का विदलन हो जाता है जिसके फलस्वरूप अनेक ऐसे कार्बोक्सिलिक अम्लों के मिश्रण प्राप्त होते हैं, जिनमें कार्बन परमाणुओं की संख्या, मूल कार्बोनिल यौगिक (कीटोन) के कार्बन परमाणुओं की संख्या से कम होती है।

$$R\text{-}\overset{1}{C}H_2\text{-}\underset{\|}{\overset{2}{C}}\text{-}\overset{3}{C}H_2\text{-}R' \xrightarrow{[O]} (R\text{-}COOH + R'\text{-}CH_2COOH)$$

C_1-C_2 आबंध के विदलन द्वारा

+

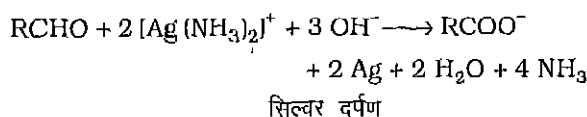
($R\text{-}CH_2COOH + R'\text{-}COOH$)

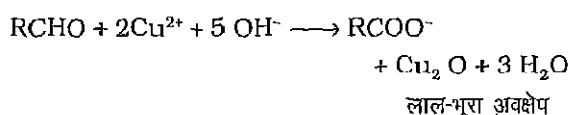
C_2-C_3 आबंध के विदलन द्वारा

इस प्रकार, ऑक्सीकरण अभिक्रिया द्वारा हम ऐल्डिहाइड एवं कीटोनों में विभेद कर सकते हैं।

ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के बीच में विभेद: इस कार्य के लिए निम्नलिखित परीक्षण उपयोगी होते हैं। कीटोन इन परीक्षणों में प्रतिक्रिया प्रदर्शित नहीं करते हैं।

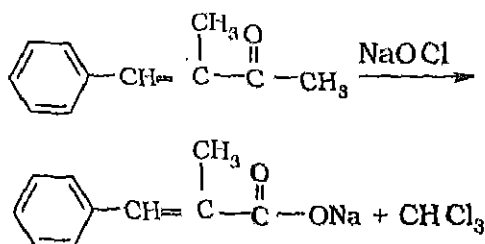
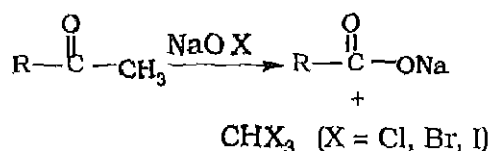
(क) टॉलेन परीक्षण (Tollen's test): जब ऐल्डिहाइड को ताज़ा बने हुए अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट विलयन (टॉलेन अभिकर्मक) के साथ, एक स्वच्छ परखनली में, जल-ऊष्मक (Water bath) में गर्म करते हैं, तो परखनली

की दीवारों पर सिल्वर धातु जमा होने के कारण, एक चमकदार सिल्वर दर्पण बन जाता है। यह अभिक्रिया क्षारीय माध्यम में संपन्न होती है।

$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 3OH^- \longrightarrow RCOO^- + \underset{\text{सिल्वर दर्पण}}{2Ag} + 2H_2O + 4NH_3$$

(ख) फेलिंग परीक्षण (Fehling's test): जब ऐल्डिहाइड को फेलिंग विलयन [सोडियम पोटेशियम टार्टरेट (रोशले लवण) युक्त कॉपर सल्फेट का क्षारीय विलयन)। के साथ गर्म करते हैं तो अपचयोपचय (redox) अभिक्रिया के फलस्वरूप क्यूप्रस ऑक्साइड का लाल-भूरे रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है। ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइडों के साथ इस परीक्षण से अच्छे परिणाम प्राप्त नहीं होते हैं।

$$RCHO + 2Cu^{2+} + 5OH^- \longrightarrow RCOO^- + \underset{\text{लाल-भूरा अवक्षेप}}{Cu_2O} + 3H_2O$$

हैलोफॉर्म अभिक्रिया द्वारा मेथिल कीटोनों का ऑक्सीकरण: मेथिल कीटोनों (ऐसे कीटोन जिसमें कम-से-कम एक मेथिल समूह कार्बोनिल कार्बन परमाणु से आबंधित होता है) के सोडियम हाइपोहैलाइट (sodium hypohalite) के साथ ऑक्सीकरण के उपरांत हमें ऐसे कार्बोक्सिलिक अम्ल का सोडियम लवण प्राप्त होता है जिसमें मूल कीटोन से एक कार्बन परमाणु कम होता है, मेथिल समूह हैलोफॉर्म में परिवर्तित हो जाता है (कक्षा XI, एकक 17)। अगर कीटोन अणु में कार्बन-कार्बन (द्वि-आबंध) उपस्थित होता है तो वह इस ऑक्सीकरण अभिक्रिया में अप्रभावित रहता है।

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{NaOX} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa + CHX_3 \quad (X = Cl, Br, I)$$

$$C_6H_5-CH{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{NaOCl} C_6H_5-CH{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa + CHCl_3$$

मेथिल कीटोनों को पहचानने के लिए सोडियम हाइपोआयोडाइट के साथ आयोडोफॉर्म परीक्षण उपयोग में ला सकते हैं।

$C_9H_{10}O$ होता है, 2,4-डाइनाइट्रो-फ़ेनिल हाइड्रैज़ीन (2,4-डी.एन.पी.) के साथ नारंगी-लाल अवक्षेप प्रदान करता है, तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में, आयोडीन के साथ गर्म करने के फलस्वरूप एक पीत-वर्ण का अवक्षेप बनाता है। यह यौगिक टॉलेन अभिकर्मक अथवा फेलिंग विलयन को अपचित नहीं करता है। यह ब्रोमीन जल को अथवा बायर अभिकर्मक को वर्णविहीन नहीं करता है। यह क्रोमिक अम्ल के साथ प्रबल ऑक्सीकरण के उपरांत एक कार्बोक्सिलिक अम्ल (B), जिसका आण्विक सूत्र $C_7H_6O_2$ होता है, प्रदान करता है। यौगिक (A) एवं (B) को पहचानिए एवं प्रयुक्त अभिक्रियाओं को समझाइए।

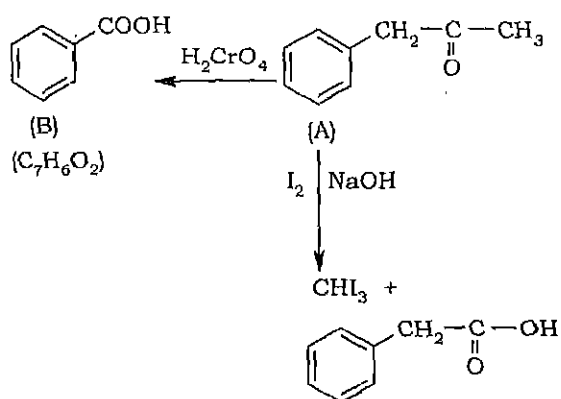
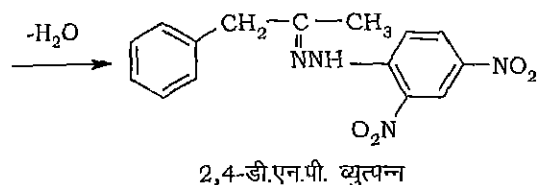
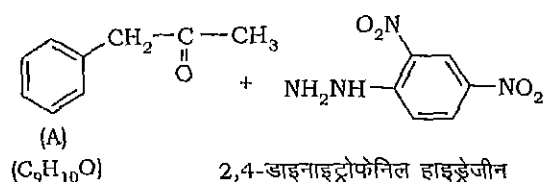
हल

यौगिक (A) 2,4-डी.एन.पी. व्युत्पन्न निर्मित करता है अतः यह यौगिक एक ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन है। चूँकि यह यौगिक टॉलेन अभिकर्मक अथवा फेलिंग विलयन को अपचित नहीं करता है, अतः यौगिक (A) एक कीटोन ही होना चाहिए। यौगिक (A) आयोडोफॉर्म परीक्षण देता है अतः यह (A) एक मेथिल कीटोन ही होना चाहिए। यौगिक (A) का आण्विक सूत्र इस तथ्य की ओर संकेत करता है कि इसमें उच्च मात्रा में असंतृप्तता विद्यमान है। परंतु फिर भी यह ब्रोमीन जल अथवा बायर अभिकर्मक को वर्णविहीन नहीं करता है। इससे यह प्रदर्शित होता है कि असंतृप्तता ऐरोमैटिक वलय के कारण है। यौगिक (B) एक ऐरोमैटिक कीटोन का ऑक्सीकरण उत्पाद है, अतः एक ऐरोमैटिक अम्ल होना चाहिए। यौगिक (B) का आण्विक सूत्र यह दर्शाता है कि यह बेंज़ोइक अम्ल होना चाहिए। अतः यौगिक (A) एक मोनोप्रतिस्थापित ऐरोमैटिक मेथिल कीटोन होना चाहिए। यौगिक (A) का आण्विक सूत्र यह दर्शाता है कि यह यौगिक बेंज़िल मेथिल कीटोन होना चाहिए। संगत अभिक्रियाएँ इस प्रकार हैं :

$C_6H_5CH_2-CO-CH_3$ (A) $(C_9H_{10}O)$ + $NH_2NH-C_6H_3(NO_2)_2$ 2,4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रेजीन

$\xrightarrow{-H_2O}$ $C_6H_5CH_2-C(=NNH-C_6H_3(NO_2)_2)-CH_3$

2,4-डी.एन.पी. व्युत्पन्न

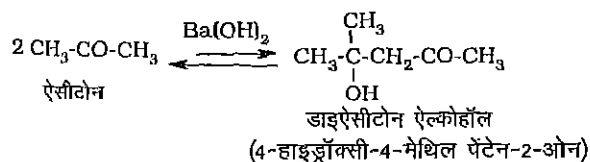
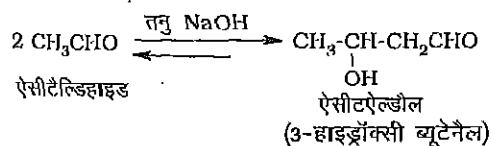
C_6H_5COOH (B) $(C_7H_6O_2)$ $\xleftarrow{H_2CrO_4}$ $C_6H_5CH_2-CO-CH_3$ (A) $\xrightarrow{I_2/NaOH}$ CHI_3 + $C_6H_5CH_2-CO-OH$

(घ) α-हाइड्रोजन के कारण होने वाली अभिक्रियाएँ

(i) ऐल्डोल संघनन (Aldol condensation): कार्बोनिल यौगिकों में α-कार्बन परमाणु से आबंधित हाइड्रोजन परमाणु को α-हाइड्रोजन कहते हैं। ऐसे ऐल्डिहाइड एवं कीटोन जिनमें कम से कम एक α-हाइड्रोजन विद्यमान होता है, वे तनु क्षार की उपस्थिति में, एक संघनन अभिक्रिया संपन्न

$$2\,CH_3CHO \underset{}{\overset{\text{तनु NaOH}}{\rightleftharpoons}} CH_3-CH(OH)-CH_2CHO$$

ऐसीटैल्डिहाइड → ऐसीटऐल्डौल (3-हाइड्रॉक्सी ब्यूटैनैल)

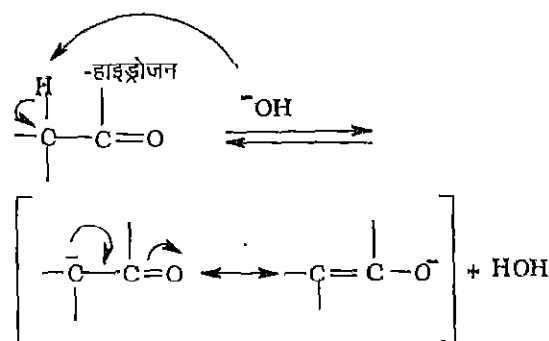
$$2\,CH_3-CO-CH_3 \overset{Ba(OH)_2}{\rightleftharpoons} CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_2-CO-CH_3$$

ऐसीटोन → डाइऐसीटोन ऐल्कोहॉल (4-हाइड्रॉक्सी-4-मेथिल पेंटेन-2-ओन)

करके क्रमशः β-हाइड्रॉक्सी-ऐल्डिहाइड अथवा β-हाइड्रॉक्सी कीटोन प्रदान करते हैं। इस अभिक्रिया को *ऐल्डोल संघनन* कहते हैं।

उत्पाद में विद्यमान दो अभिलक्षकीय *ऐल्डिहाइड* एवं ऐल्को*हॉल*, समूहों के नामों से *ऐल्डोल* संघनन नाम का व्युत्पन्न होता है। यद्यपि कीटोन, कीटॉल (कीटो एवं ऐल्कोहॉल समूह युक्त यौगिक) निर्मित करते हैं, परंतु उनकी और ऐल्डिहाइडों की अभिक्रियाओं में समानता होने के कारण उनके लिए भी सामान्य नाम – ऐल्डोल संघनन का प्रयोग करते हैं।

क्रियाविधि (क) *α-हाइड्रोजन की अम्लता:* चूँकि ऐल्डिहाइड एवं कीटोन के α-हाइड्रोजन कुछ अम्लीय होते हैं, अतः वह क्षार जैसे सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अपाहरित हो जाता है। α-हाइड्रोजन की अम्लता संयुग्मी क्षार के अनुनाद स्थायित्व के कारण होती है। संयुग्मी क्षार को ईनॉलेट (enolate) ऋणायन कहते हैं। यह ऋणायन ऐसा इसलिए कहलाता है क्योंकि इसमें दोनों समूहों के अनुलग्न, कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध का (ईन) एवं ऐल्कोहॉलेट (alcoholate) विद्यमान होते हैं। अतः दोनों अनुलग्नों को जोड़ कर ईनॉलेट (ईन+ऑलेट; ene+olate) शब्द निर्मित होता है। यद्यपि α-हाइड्रोजन दुर्बल अम्लीय होता है तथा अभिक्रिया साम्यावस्था, तनु क्षार की उपस्थिति में प्रमुखतः बाईं ओर स्थित होती है।

$$H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-C=O \overset{^-OH}{\rightleftharpoons} \left[-\overset{-}{\underset{|}{C}}-C=O \longleftrightarrow -\underset{|}{C}=C-O^-\right] + HOH$$

(α-हाइड्रोजन)

ईनॉलेट ऋणायन का अनुनाद स्थायीकरण

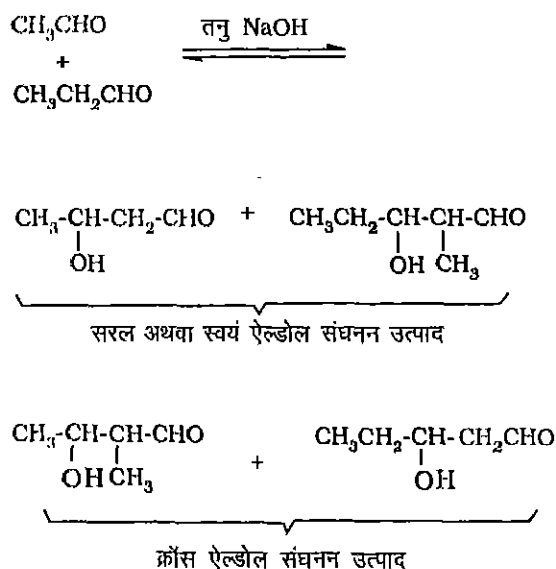
(ख) *ईनॉलेट ऋणायन की नाभिकस्नेही संकलन अभिक्रिया:* ईनॉलेट ऋणायन के α-कार्बन परमाणु पर बहुत अधिक ऋणात्मक लक्षण होता है जिसके फलस्वरूप वह एक नाभिक स्नेही अभिकर्मक की भाँति व्यवहार करता है। अतः यह, ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन के अनअभिकृत कार्बोनिल समूह

के कार्बन परमाणु पर सामान्य रूप से संकलन करके ऐल्डोल उत्पाद निर्मित करता है।

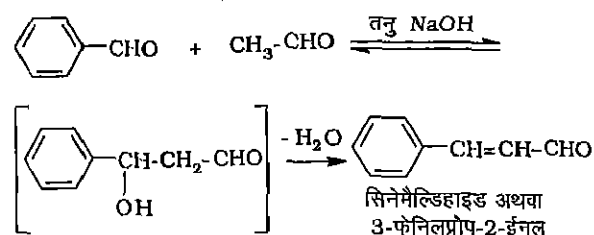
(ii) क्रॉस ऐल्डोल संघनन (Cross aldol condensation): दो भिन्न ऐल्डिहाइडों के अथवा/एवं कीटोनों के ऐसे मिश्रण जिनमें प्रत्येक के पास α-हाइड्रोजन विद्यमान हों, ऐल्डोल संघनन के उपरांत चार उत्पादों का एक मिश्रण प्रदान करते हैं। इस अभिक्रिया में प्रत्येक कार्बोनिल यौगिक संगत ईनॉलेट ऋणायन उत्पन्न करते हैं, जो दोनों कार्बोनिल यौगिकों पर संकलन करता है। उन चार उत्पादों में से दो उत्पाद ऐसे निर्मित होते हैं जो उसी मूल कार्बोनिल यौगिकों के दो अणुओं के संघनन के फलस्वरूप निर्मित होते हैं। इनको स्वयं अथवा सरल ऐल्डोल संघनन उत्पाद कहते हैं। अन्य दो उत्पाद, प्रत्येक दो भिन्न कार्बनिक यौगिकों के संघनन के फलस्वरूप उत्पन्न होते हैं। इन उत्पादों को *क्रॉस ऐल्डोल संघनन उत्पाद* कहते हैं तथा इस अभिक्रिया को **क्रॉस ऐल्डोल संघनन** कहते हैं। एथेनल एवं प्रोपेनल जैसे कार्बोनिल यौगिकों के मिश्रण द्वारा ऐल्डोल संघनन अभिक्रिया को समझाया जा सकता है।

$$CH_3CHO + CH_3CH_2CHO \xrightleftharpoons{\text{तनु NaOH}}$$

$$\underbrace{CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CHO + CH_3CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH(CH_3)\text{-}CHO}_{\text{सरल अथवा स्वयं ऐल्डोल संघनन उत्पाद}}$$

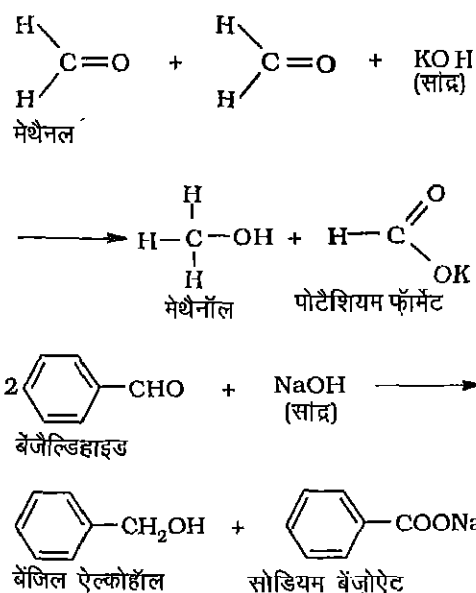
$$\underbrace{CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH(CH_3)\text{-}CHO + CH_3CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2CHO}_{\text{क्रॉस ऐल्डोल संघनन उत्पाद}}$$

इस प्रकार के क्रॉस ऐल्डोल संघनन अभिक्रियाओं का कोई संश्लेषणात्मक उपयोग नहीं है। परंतु अगर इन दो कार्बोनिल यौगिकों में से एक कार्बोनिल यौगिक के पास α-हाइड्रोजन नहीं हो, तब उसका संश्लेषणात्मक उपयोग हो सकता है। उदाहरणार्थ – बेंजैल्डिहाइड एवं ऐसीटऐल्डिहाइड के बीच क्रॉस ऐल्डोल संघनन अभिक्रिया एक ऐसे ऐल्डोल को उत्पादित करती है जिससे सुगमतापूर्वक जल का एक अणु निकाले जाने पर, सिनेमैल्डिहाइड प्राप्त होता है।

$$C_6H_5\text{-}CHO + CH_3\text{-}CHO \xrightleftharpoons{\text{तनु NaOH}} [C_6H_5\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}CHO] \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO$$

सिनेमैल्डिहाइड अथवा 3-फेनिलप्रोप-2-ईनल

(च) कैनिज़ारो अभिक्रिया (Cannizzaro Reaction)

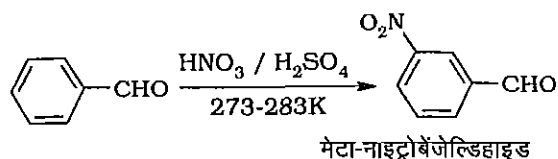
α-हाइड्रोजन परमाणु विहिन ऐल्डिहाइड सांद्र क्षार के साथ अभिकृत होकर, स्वयं ऑक्सीकरण (उपचयन) एवं अवकरण (अपचयन) अथवा (असमानुपातन) अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं। इस अभिक्रिया में ऐल्डिहाइड का एक अणु अपचित होकर संगत ऐल्कोहॉल तथा एक अणु ऑक्सीकृत होकर संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल लवण प्रदान करते हैं।

$$\underset{\text{मेथैनल}}{H_2C{=}O} + H_2C{=}O + \underset{\text{(सांद्र)}}{KOH} \longrightarrow \underset{\text{मेथैनॉल}}{H\text{-}CH_2\text{-}OH} + \underset{\text{पोटैशियम फॉर्मेट}}{H\text{-}COOK}$$

$$2\underset{\text{बेंजैल्डिहाइड}}{C_6H_5\text{-}CHO} + \underset{\text{(सांद्र)}}{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{बेंजिल ऐल्कोहॉल}}{C_6H_5\text{-}CH_2OH} + \underset{\text{सोडियम बेंज़ोऐट}}{C_6H_5\text{-}COONa}$$

(छ) प्रतिस्थापन (Substitution)

ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड एवं कीटोन बेंज़ीन वलय पर प्रदर्शित इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिक्रिया प्रदर्शित करते हैं। चूँकि कार्बोनिल समूह एक इलेक्ट्रॉन प्रत्याहार्य समूह है जो कार्बोनिल समूह के सापेक्ष **ऑर्थो** एवं **पैरा** स्थितियों को निष्क्रिय कर देता है। अतः इसके फलस्वरूप अप्रभावित **मेटा** स्थिति पर ही इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिक्रियाएँ संपन्न होती हैं।

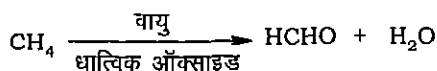
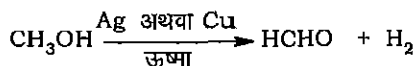
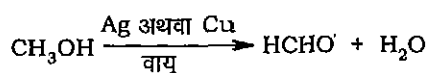
$$C_6H_5CHO \xrightarrow[273\text{-}283K]{HNO_3 / H_2SO_4} m\text{-}O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}CHO$$

मेटा-नाइट्रोबेंजेल्डिहाइड

14.1.6 कुछ औद्योगिक महत्त्व के ऐल्डिहाइड एवं कीटोन (Some commercially important Aldehydes and Ketones)

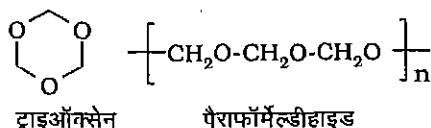
(i) मेथैनल (फार्मेल्डिहाइड, HCHO): यह मेथैनॉल के विहाइड्रोजनीकरण अथवा वायु-ऑक्सीकरण द्वारा प्राप्त की जाती है। मेथैनॉल-वाष्प को तप्त कॉपर अथवा सिल्वर जैसे उत्प्रेरकों के ऊपर से प्रवाहित करने के उपरांत, विहाइड्रोजनीकरण क्रिया अथवा वायु-ऑक्सीकरण के फलस्वरूप मेथैनल प्राप्त होती है। मेथैन के वायु में, धात्विक ऑक्साइडों की उपस्थिति में, ऑक्सीकरण के फलस्वरूप मेथैनल प्राप्त होता है।

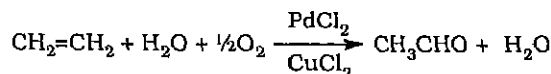
$$CH_3OH \xrightarrow[\text{वायु}]{\text{Ag अथवा Cu}} HCHO + H_2O$$

$$CH_3OH \xrightarrow[\text{ऊष्मा}]{\text{Ag अथवा Cu}} HCHO + H_2$$

$$CH_4 \xrightarrow[\text{धात्विक ऑक्साइड}]{\text{वायु}} HCHO + H_2O$$

मेथैनल एक रंगहीन, तीक्ष्णगंध युक्त गैस होती है। इसका क्वथनांक 252 K होता है। यह सुगमतापूर्वक, एक त्रिलकी (ट्राइमर) (मेटा फॉर्मेल्डीहाइड अथवा ट्राइऑक्सेन) एवं एक बहुलक (पैराफॉर्मेल्डीहाइड) प्रदान करता है। मेटाफॉर्मेल्डीहाइड एवं पैराफॉर्मेल्डीहाइड गर्म करने पर पुनः फॉर्मेल्डीहाइड उत्पन्न करते हैं। मेथेनल जल में अत्यंत विलेय होता है, एवं इसके 40 प्रतिशत जलीय विलयन को फॉर्मेलिन कहते हैं। फॉर्मेलिन एक रोगाणुनाशक एवं जैविक प्रतिदर्शो के लिए परिरक्षक का कार्य करता है। बैकेलाइट, रेज़िन एवं अन्य अनेक बहुलकों के उत्पादन में मेथैनल का उपयोग होता है।

$$\text{(ट्राइऑक्सेन)} \qquad \left[CH_2O\text{-}CH_2O\text{-}CH_2O \right]_n$$

ट्राइऑक्सेन पैराफॉर्मेल्डीहाइड

(ii) एथेनल (ऐसीटेल्डिहाइड, CH_3CHO): जब एथीन एवं ऑक्सीजन मिश्रण को, पैलेडियम क्लोराइड एवं क्यूप्रिक क्लोराइड उत्प्रेरकों के जलीय विलयन में प्रवाहित करते हैं तो अभिक्रिया के उपरांत एथेनल उत्पादित होता है। एथेनल उत्पादन की इस अभिक्रिया को **वाकर प्रक्रम (Wacker Process)** कहते हैं।

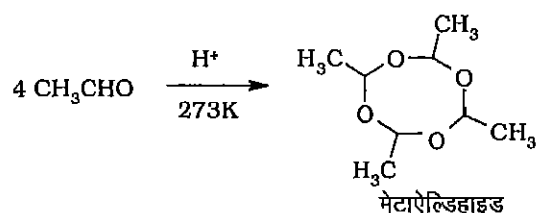
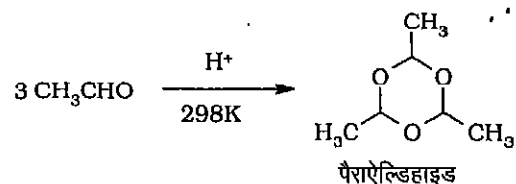
$$CH_2{=}CH_2 + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow[CuCl_2]{PdCl_2} CH_3CHO + H_2O$$

एथेनल उत्पादन की वाकर प्रक्रम ने, एथाइन के जलयोजन समेत पूर्व की सभी विधियों की जगह ले ली है।

एथेनल एक रंगहीन, तीक्ष्ण गंधयुक्त, जल में मिश्रणीय एवं वाष्पशील द्रव होता है जिसका क्वथनांक 294 K होता है। यह एक त्रिलकी (ट्राइमर), पैराऐल्डिहाइड एवं एक चतुर्लकी (टेट्रामर), मेटाऐल्डिहाइड सुगमतापूर्वक निर्मित करता है।

$$3\,CH_3CHO \xrightarrow[298K]{H^+} \text{पैराऐल्डिहाइड}$$

पैराऐल्डिहाइड

$$4\,CH_3CHO \xrightarrow[273K]{H^+} \text{मेटाऐल्डिहाइड}$$

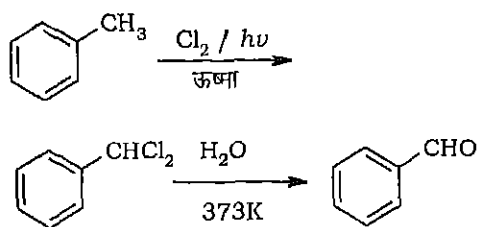
मेटाऐल्डिहाइड

पैराऐल्डिहाइड एक मनोहर गंधयुक्त द्रव होता है, जिसका क्वथनांक 401 K होता है। इसको निंद्राजनक के रूप में उपयोग किया जाता है। मेटाऐल्डिहाइड एक सफेद ठोस होता है, जिसका गलनांक 519 K होता है। पैराऐल्डिहाइड एवं मेटाऐल्डिहाइड दोनों ही तनु सल्फ्यूरिक अम्ल (dil. H_2SO_4) के साथ आसवन करने पर एथेनल उत्पन्न करते हैं।

ऐसीटिक अम्ल, एथिल ऐसीटेट, वाइनिल ऐसीटेट, इत्यादि के उत्पादन में ऐसीटेल्डिहाइड का उपयोग किया जाता है।

(iii) बेंजैल्डिहाइड (C_6H_5CHO): इसको टालूईन की पार्श्व शृंखला का सूर्य के प्रकाश में क्लोरीनीकरण करने के उपरांत प्राप्त उत्पाद का जल-अपघटन करवाकर प्राप्त करते हैं।

बेंज़ैल्डिहाइड एक रंगहीन द्रव है जिसका क्वथनांक 452 K होता है। इसकी गंध कड़वे बादाम जैसी होती है। इसको सुगंध एवं रंजक उद्योग में उपयोग में लाते हैं।

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[\text{ऊष्मा}]{Cl_2 / h\nu}$$

$$C_6H_5CHCl_2 \xrightarrow[373K]{H_2O} C_6H_5CHO$$

(iv) प्रोपेनोन (ऐसीटोन, CH_3COCH_3): इसको औद्योगिक स्तर पर प्रोपेन-2-ऑल के वायु में, सिल्वर उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऑक्सीकरण द्वारा अथवा प्रोपेन-2-ऑल के Cu अथवा ZnO उत्प्रेरक के ऊपर विहाइड्रोजनीकरण द्वारा उत्पादित करते हैं। इसको प्रोपीन द्वारा भी वाकर प्रक्रम से उत्पादित करते हैं (देखिए एथेनल)। क्यूमीन से फ़ीनॉल उत्पादन में उपोत्पाद के रूप में प्रोपेनोन प्राप्त होता है (एकक 13)।

ऐसीटोन एक रंगहीन, सुखद गंध युक्त एवं जल में विलेय द्रव है, जिसका क्वथनांक 329 K होता है। इसको पेंट, लैकर (प्रलाक्ष), सेलुलोस ऐसीटेट, इत्यादि के लिए विलायक के रूप में उपयोग में लाते हैं। इसको अनेक कार्बनिक संश्लेषणों में भी उपयोग में लाते हैं।

14.2 कार्बोक्सिलिक अम्ल (Carboxylic Acids)

ऐसे कार्बनिक यौगिक, जिनमें कार्बोक्सिलिक अभिलक्षकीय समूह, -COOH होता है, उन्हें कार्बोक्सिलिक अम्ल कहते हैं। एक *कार्बोक्सिल* समूह में, *कार्बोनिल* समूह एक हाइड्रॉक्सिल के साथ संयुक्त होता है, अतः इस समूह का नाम *कार्बोक्सिल* है। कार्बोक्सिल समूह से संयुक्त ऐल्किल अथवा ऐरिल के आधार पर *कार्बोक्सिलिक* अम्लों को ऐलिफैटिक (RCOOH) अथवा ऐरोमैटिक (ArCOOH) वर्गों में वर्गीकृत कर सकते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लों का कार्बोनिल यौगिकों में मुख्य स्थान होता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल प्रकृति में अत्यधिक पाए जाते हैं। कुछ ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल के उच्च सदस्य (C_{12} - C_{18}) प्राकृतिक वसाओं में ग्लिसरॉल के एस्टर के रूप में पाए जाते हैं। अतः इनको **वसा अम्ल (fatty acids)** कहते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लों का मूल स्वरूप में तो महत्त्व होता ही है, साथ-ही-साथ इन्हें, एस्टर, ऐसिड क्लोराइड एवं ऐमाइड जैसे अन्य महत्त्वपूर्ण यौगिकों के विरचन के लिए, प्रारंभिक पदार्थ के रूप में प्रयोग किया जाता है।

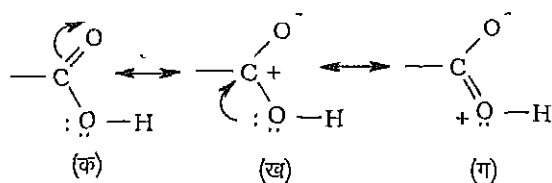
14.2.1 नामपद्धति (Nomenclature)

आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC) पद्धति में ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों के नामकरण करने के लिए संगत ऐल्केन (Alkane) नाम के सिरे पर स्थित *-e* के स्थान पर ऑइक अनुलग्न लगाया जाता है, जिसके फलस्वरूप संगत *ऐल्केनॉइक अम्ल* (Alkanoic acid) नाम प्राप्त होता है। कार्बन श्रृंखला के संख्यांकन करने के लिए, कार्बोक्सिल समूह के कार्बन परमाणु को एक (1) की संख्या प्रदान की जाती है। चूँकि प्रकृति से पृथक होने वाले यौगिकों में से, कार्बोक्सिलिक अम्ल सबसे पहले पाए जाने वाले यौगिक हैं, अतः उनमें से अत्याधिक कार्बोक्सिलिक अम्लों को उनके सामान्य नामों से जाना जाता है। सामान्य नाम के अंत में अनुलग्न ईक (*-ic*) *ऐसिड* लगाते हैं तथा पूर्वलग्न उन प्राकृतिक स्रोतों के लैटिन अथवा ग्रीक नामों से व्युत्पन्नित होते हैं। उदाहरणार्थ – फॉर्मिक अम्ल (HCOOH) सर्वप्रथम लाल चीटियों से प्राप्त किया गया था तथा चूँकि लाल चीटियों को लैटिन में *फॉर्मिका* (*formica*) कहते हैं, अतः इस अम्ल को फॉर्मिक अम्ल कहते हैं। इसी प्रकार, ऐसीटिक अम्ल (CH_3COOH) सिरके (Vinegar) से प्राप्त किया गया था तथा लैटिन में सिरके को *ऐसीटम* (*Acetum*) कहते हैं, अतः इस अम्ल का नाम *ऐसीटम* से ऐसीटिक अम्ल हो गया। ब्यूटिक अम्ल ($CH_3CH_2CH_2COOH$) सर्वप्रथम विकृत गंधी मक्खन से प्राप्त किया गया था, अतः उसका नाम, लैटिन शब्द *ब्यूटिरम* (*butyrum*) अर्थात् मक्खन के नाम पर ब्यूटिरिक अम्ल पड़ गया। इसी प्रकार कैप्रोइक अम्ल ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$) सर्वप्रथम बकरों से प्राप्त किया गया था, अतः इसको लैटिन शब्द *कैपर* (*Caper*), जिसका तात्पर्य बकरा होता है, के नाम पर कैप्रोइक अम्ल पड़ गया इत्यादि। कार्बन श्रृंखला पर स्थित प्रतिस्थापियों को ग्रीक अक्षर α, β, γ, δ, इत्यादि से इंगित करते हैं। α-कार्बन परमाणु वह परमाणु होता है, जो सीधे कार्बोक्सिल समूह से जुड़ा होता है। इसके पश्चात् β-कार्बन परमाणु आता है तथा यह क्रम इसी प्रकार आगे बढ़ता है।

14.2.2 कार्बोक्सिल समूह की संरचना

कार्बोक्सिलिक अम्लों में, कार्बोनिल समूह के कार्बन परमाणु के दो sp^2-संकरित कक्षकों में से एक sp^2-संकरित कक्षक, जो ऐल्डिहाइड एवं कीटोन में, हाइड्रोजन के साथ, अथवा ऐल्किल (ऐरिल) समूह के साथ एक सिग्मा (σ) आबंध निर्मित करता है, कार्बोक्सिलिक अम्लों में यही

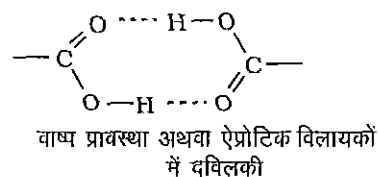
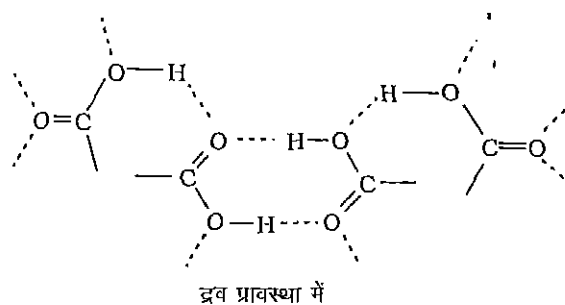
sp^2 संकरित कक्षक, हाइड्रॉक्सिल समूह के ऑक्सीजन परमाणु के साथ सिग्मा (σ) आबंध निर्मित करता है। यहाँ पर अन्य आबंध, ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के समान ही होते हैं। कार्बोक्सिल समूह से संयुक्त सभी आबंध एक ही तल में होते हैं, तथा परस्पर एक-दूसरे से लगभग 120° कोण द्वारा विलगित होते हैं। दोनों ऑक्सीजन परमाणुओं में से प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु के पास दो इलेक्ट्रॉन युग्म होते हैं। यद्यपि यहाँ पर एक महत्त्वपूर्ण भिन्नता होती है कि यहाँ पर कार्बोनिल समूह के अनुनाद के लिए, हाइड्रॉक्सिल समूह के ऑक्सीजन परमाणु पर स्थित एक अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन युग्म, उपलब्ध होता है, जैसा कि नीचे अनुनाद से प्रदर्शित होता है :

(क) (ख) (ग)

तृतीय अनुनाद संरचना (ग) के प्रत्येक परमाणु के इलेक्ट्रॉनों का यथांश (नियतांश) परिपूर्ण होता है, अर्थात् सभी परमाणु द्विक अथवा ऑक्टेट स्थायी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त कर लेते हैं। यह संरचना (ग), संरचना (ख) – जिसके एक कार्बन परमाणु पर धनात्मक आवेश होता है, तथा उसके पास संयोजकता कोश में केवल छः इलेक्ट्रॉन होते हैं (खुली कोश संरचना) – की अपेक्षा अधिक स्थायी एवं अनुनाद संकर का महत्त्वपूर्ण अंशदाता होती है। इस प्रकार, दो महत्त्वपूर्ण अनुनादीय संरचनाएँ (क) एवं (ग) होती हैं, जिनके कार्बोक्सिल कार्बन विद्युतीय उदासीन होते हैं। ऐल्डिहाइड एवं कीटोनों के अनुनादीय संरचनाओं में केवल एक ही संरचना विद्युतीय रूप से उदासीन होती है। जिसके फलस्वरूप अनुनाद संकरित कार्बोक्सिल कार्बन परमाणु, ऐल्डिहाइड एवं कीटोन के कार्बोनिल कार्बन परमाणु की अपेक्षा, कम धनात्मक अर्थात् कम इलेक्ट्रॉन स्नेही हो जाता है। इन संरचनाओं से यह भी स्पष्ट हो जाता है कि अनुनादीय संरचनाएँ (ख) एवं (ग) के कारण, कार्बोक्सिल समूह ध्रुवीय होता है।

14.2.3 भौतिक गुणधर्म

ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों की श्रेणी में एक से नव कार्बन परमाणु युक्त सदस्य सामान्य ताप पर रंगहीन द्रव होते हैं, जिनकी गंध तीक्ष्ण से असुखद होती है। इस श्रेणी के उच्च सदस्य मोम की तरह ठोस होते हैं तथा अल्प वाष्पशीलता के कारण, ये सदस्य व्यवहारिक रूप से गंधविहीन हो जाते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लों के क्वथनांक, तुल्य आण्विक द्रव्यमानों वाले ऐल्डिहाइडों, कीटोनों एवं ऐल्कोहॉलों की अपेक्षा भी उच्च होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लों का यह गुणधर्म उनके अणुओं में परस्पर अधिक व्यापक अंतर आण्विक हाइड्रोजन-आबंधन द्वारा संगुणन के कारण उत्पन्न होता है। ये हाइड्रोजन आबंध इतने प्रबल होते हैं कि वाष्प अवस्था में भी पूर्णरूप से नहीं टूटते हैं। वास्तव में, अधिकांश कार्बोक्सिलिक अम्ल वाष्प प्रावस्था एवं ऐप्रोटिक विलायकों में हाइड्रोजन-आबंधित द्विलकी रूप में विद्यमान होते हैं।

द्रव प्रावस्था में

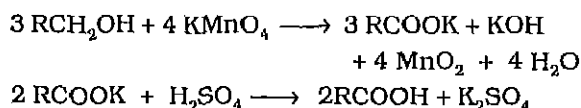
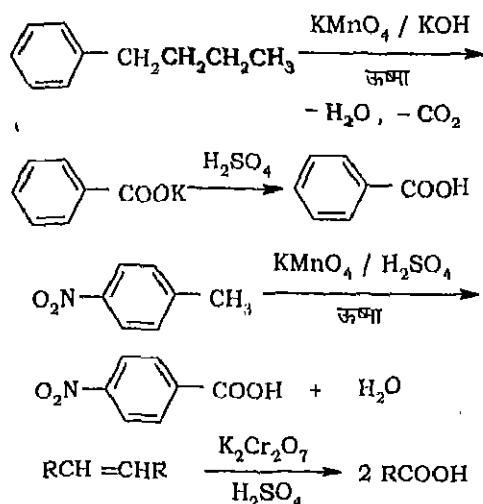
वाष्प प्रावस्था अथवा ऐप्रोटिक विलायकों में द्विलकी

चार कार्बन परमाणुओं तक के सरल ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल जल में विलेय होते हैं, क्योंकि वे जल के साथ हाइड्रोजन आबंध निर्मित कर सकते हैं। तत्पश्चात्, इस अम्ल श्रेणी में, जैसे-जैसे कार्बन परमाणुओं की संख्या बढ़ती है, वैसे-ही उनकी विलेयता घटती जाती है। इस श्रेणी के उच्च सदस्य, हाइड्रोकार्बन पूँछ के प्रभाव बढ़ने के कारण, जल में अविलेय होते हैं। सरलतम् ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल, बेंज़ोइक अम्ल ठंडे जल में लगभग अविलेय होता है। बेंज़ीन, ईथर, ऐल्कोहॉल, इत्यादि जैसे कम ध्रुवीय विलायकों में भी कार्बोक्सिलिक अम्ल विलेय होता है।

14.2.4 विरचन की विधियाँ

कार्बोक्सिलिक अम्लों को बनाने की कुछ महत्त्वपूर्ण विधियाँ निम्न हैं:

(क) प्राथमिक ऐल्कोहॉलों एवं ऐल्डिहाइडों से (From primary alcohols and aldehydes): सामान्य ऑक्सीकारकों द्वारा, जैसे पोटैशियम परमैंगनेट ($KMnO_4$) उदासीन, अम्लीय अथवा क्षारीय माध्यम में अथवा पोटैशियम डाइक्रोमेट ($K_2Cr_2O_7$) एवं क्रोमिक ट्राईऑक्साइड (CrO_3) अम्लीय माध्यम में, प्राथमिक ऐल्कोहॉल सुगमतापूर्वक ऑक्सीकृत होकर, संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल प्रदान करते हैं। $K_2Cr_2O_7$ अथवा CrO_3 द्वारा अम्लीय माध्यम में, प्राथमिक ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण के फलस्वरूप प्रायः कुछ मात्रा में एस्टर भी उत्पन्न होते हैं। इसीलिए, प्राथमिक ऐल्कोहॉल से कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त करने के लिए, पोटैशियम परमैंगनेट ($KMnO_4$) उदासीन अथवा क्षारीय माध्यम में, चयनित ऑक्सीकारक होता है। इस अभिक्रिया के उपरांत कार्बोक्सिलिक अम्ल का पोटैशियम लवण प्राप्त होता है, जिसको खनिज अम्ल के साथ विवेचित करने पर, संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होता है। सुगमतापूर्वक उपलब्ध ऐल्डिहाइडों के मृदु ऑक्सीकारकों के साथ, ऑक्सीकरण द्वारा कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त किए जा सकते हैं (खंड 14.1.4)।

$$3\,RCH_2OH + 4\,KMnO_4 \longrightarrow 3\,RCOOK + KOH + 4\,MnO_2 + 4\,H_2O$$

$$2\,RCOOK + H_2SO_4 \longrightarrow 2RCOOH + K_2SO_4$$

(ख) ऐल्किलबेंज़ीनों एवं एल्कीनों से (From alkylbenzene and alkenes): ऐल्किलबेंज़ीनों का, क्रोमिक ऐसिड के साथ अथवा क्षारीय $KMnO_4$ के साथ, प्रबल ऑक्सीकरण करवाने के फलस्वरूप ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल विरचित किए जाते हैं। संपूर्ण पार्श्व शृंखला (शृंखला की लंबाई का ध्यान किए बिना), ऑक्सीकृत होकर कार्बोक्सिल समूह निर्मित करती है। अगर बेंज़िलिक कार्बन तृतीयक हो तो ऑक्सीकरण संपन्न नहीं होता है। समुचित रूप से प्रतिस्थायी ऐल्कीन इन ऑक्सीकारकों के साथ, ऑक्सीकृत होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल उत्पन्न करती है (कक्षा XI, एकक 15)।

$$C_6H_5-CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{ऊष्मा}\; -H_2O,\; -CO_2]{KMnO_4\,/\,KOH} C_6H_5-COOK \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5-COOH$$

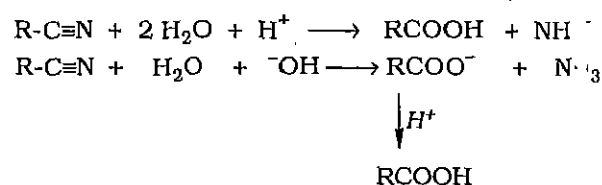
$$O_2N-C_6H_4-CH_3 \xrightarrow[\text{ऊष्मा}]{KMnO_4\,/\,H_2SO_4} O_2N-C_6H_4-COOH + H_2O$$

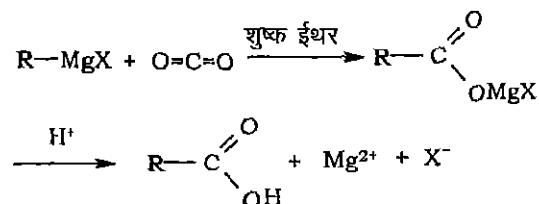
$$RCH{=}CHR \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} 2\,RCOOH$$

(ग) नाइट्राइलों से (From nitriles): जब नाइट्राइलों का जलीय अम्ल अथवा क्षार के साथ जल-अपघटन करते हैं तो कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं (एकक 15)।

$$R\text{-}C{\equiv}N + 2\,H_2O + H^+ \longrightarrow RCOOH + NH_4^+$$

$$R\text{-}C{\equiv}N + H_2O + {}^-OH \longrightarrow RCOO^- + NH_3$$

$$RCOO^- \xrightarrow{H^+} RCOOH$$

(घ) ग्रीन्यार अभिकर्मक से (From Grignard reagents): ग्रीन्यार अभिकर्मक कार्बनडाइऑक्साइड के साथ अभिकृत होकर, कार्बोक्सिलिक अम्ल के लवण निर्मित करते हैं, जो खनिज अम्ल के द्वारा अम्लीकृत होने के पश्चात् कार्बोक्सिलिक अम्ल देते हैं।

$$R-MgX + O{=}C{=}O \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} R-C(=O)-OMgX \xrightarrow{H^+} R-C(=O)-OH + Mg^{2+} + X^-$$

ग्रीन्यार अभिकर्मक एवं ऐल्किल नाइट्राइल दोनों ही ऐल्किल हैलाइडों से विरचित होते हैं (कक्षा XI, एकक 17)। अतः उपरोक्त विधि ऐल्किल हैलाइड से ऐसी कार्बोक्सिलिक अम्ल में परिवर्तन के उपयोगी हैं जिसमें, ऐल्किल हैलाइड में उपस्थित कार्बन परमाणुओं से, एक कार्बन परमाणु अधिक विद्यमान हो।

उदाहरण 14.6

निम्न परिवर्तनों में प्रयुक्त होने वाली रसायनिक अभिक्रियाओं को लिखिए:

(क) ब्यूटेन-1-ऑल से ब्यूटेनोइक अम्ल (ख) बेंज़िल ऐल्कोहॉल से फ़ेनिलएथेनोइक अम्ल (ग) ब्रोमोबेंज़ीन से बेंज़ोइक अम्ल (घ) *p*-मेथिलऐसीटोफ़ीनोन से बेंज़ीन-1, 4-डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल (च) साइक्लोहेक्सीन से हेक्सेन-1,6-डाइऑइक अम्ल।

हल

(क) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{जलीय } KMnO_4} CH_3CH_2CH_2COOK$
ब्यूटेन-1-ऑल पोटैशियम ब्यूटेनोएट

$\xrightarrow{\text{तनु } H_2SO_4} CH_3CH_2CH_2COOH$
ब्यूटेनॉइक अम्ल

(ख) $C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{HBr} C_6H_5CH_2Br \xrightarrow{KCN}$
बेंजिल ऐल्कोहॉल बेंजिल ब्रोमाइड

$C_6H_5CH_2CN \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_5CH_2COOH$
बेंजिल सायनाइड फेनिलएथेनॉइक अम्ल

(ग) $C_6H_5Br \xrightarrow[\text{शुष्क ईथर}]{Mg} C_6H_5MgBr \xrightarrow{CO_2}$
ब्रोमोबेंज़ीन फेनिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड

$C_6H_5COOMgBr \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_5COOH$
बेंजोइक अम्ल

(घ) $H_3C-C_6H_4-COCH_3 \xrightarrow{KMnO_4/KOH}$
p-मेथिलऐसीटोफ़ीनोन

$KOOC-C_6H_4-COOK \xrightarrow{\text{तनु } H_2SO_4}$
डाइपोटैशियम बेंज़ीन-1,4-डाइकार्बोक्सिलेट

$HOOC-C_6H_4-COOH$
बेंज़ीन-1,4-डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल

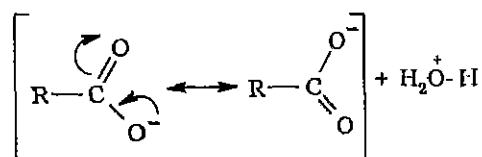
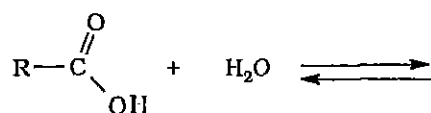
(च) साइक्लोहेक्सीन $\xrightarrow[H_2SO_4,\text{ ऊष्मा}]{KMnO_4}$ $HOOC(CH_2)_4COOH$
साइक्लोहेक्सीन हेक्सेन-1,6-डाइऑइक अम्ल

उदाहरण (ग) में सायनायड पथ का अनुप्रयोग नहीं कर सकते हैं क्योंकि ब्रोमोबेंजीन में विद्यमान ब्रोमो समूह को सुगमतापूर्वक सायनों (CN) समूह द्वारा KCN के साथ प्रतिस्थापित नहीं किया जा सकता है। उदाहरण (घ) में नोट कीजिए कि कार्बोनिल समूह, ऑक्सीकरण के समय बेंज़ीन वलय से संलग्न रहता है।

14.2.5 अभिक्रियाएँ (Reactions)

कार्बोक्सिलिक अम्लों की अधिकांश अभिक्रियाएँ उनमें उपस्थित अभिलक्षकीय समूह, कार्बोक्सिल समूह के कारण संपन्न होती हैं। आप ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों में विद्यमान कार्बोनिल समूह की अभिक्रियाओं का अध्ययन कर चुके हैं (खंड 14.1.4) एवं ऐल्कोहॉलों एवं फ़ीनालों में उपस्थित हाइड्रॉक्सिल समूह की अभिक्रियाओं का भी अध्ययन कर चुके हैं (एकक 13)। चूँकि कार्बोक्सिल समूह, कार्बोनिल एवं हाइड्रॉक्सिल समूहों के संयोग से निर्मित होता है अतः यह आशा की जाती है कि कार्बोक्सिल समूह, इन दोनों समूहों के कारण अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करेगा। यद्यपि, इन समूहों की सामान्य अभिक्रियाएँ कुछ सीमा तक, इन समूहों के अत्यंत निकट होने से उत्पन्न परस्पर अन्योन्य क्रियाओं के फलस्वरूप, रूपान्तरित हो जाती हैं। हमने खंड 14.2.2 में देखा हैं कि अनुनाद के कारण कार्बोक्सिल समूह का कार्बन परमाणु, ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के कार्बोनिल कार्बन परमाणु की अपेक्षा, कम इलेक्ट्रॉनस्नेही होता है इसलिए, ऐल्डिहाइड एवं कीटोन संपन्न होने वाली अनेक नाभिक स्नेही संकलनात्मक अभिक्रियाएँ, कार्बोक्सिलिक अम्लों के साथ बिल्कुल नहीं होती हैं। इसी अनुनाद प्रभाव के कारण कार्बोक्सिलिक अम्लों के डाइहाइड्रॉक्सी समूह, ऐल्कोहॉलों एवं फ़ीनॉलों की अपेक्षा, अधिक अम्लीय होते हैं, इन यौगिकों को अम्ल क्यों कहते हैं, के लिए एक न्याय संगत आधार प्रस्तुत करते हैं। यहाँ पर हम कार्बोक्सिलिक अम्लों की कुछ अभिक्रियाओं पर परिचर्चा करेंगे, तत्पश्चात् हम लोग कार्बोक्सिलिक अम्लों की और अधिक अभिक्रियाओं को कार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षकीय व्युत्पन्नों की अभिक्रियाओं के साथ बाद में परिचर्चा में लायेंगे।

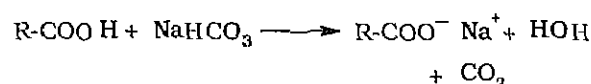
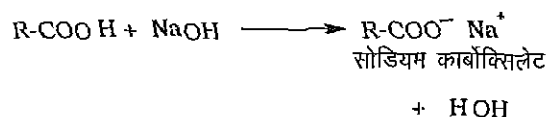
(क) अम्लता (Acidity): कार्बोक्सिलिक अम्लों के जलीय विलयन इस प्रकार से वियोजित होते हैं:

$$R-COOH + H_2O \rightleftharpoons \left[R-C(=O)-O^- \longleftrightarrow R-C(-O^-)=O \right] + H_2\overset{+}{O}-H$$

कार्बोक्सिलेट ऐनायन तुल्य संरचनाएँ जो अनुनाद द्वारा स्थायित्व प्राप्त करती हैं।

इसलिए कार्बोक्सिलिक अम्ल, अम्लीय होते हैं। यद्यपि ये खनिज अम्लों से दुर्बल अम्ल होते हैं। अधिकांश सरल ऐलिफैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों के pKa के मान क्रम 5 में होते हैं, जबकि HCl एवं H_2SO_4 के pKa के मान क्रमशः -7 एवं -9 में होते हैं। यद्यपि कार्बोक्सिलिक अम्ल, खनिज अम्लों से दुर्बल होते हैं, तथापि ये यौगिक ऐल्कोहॉलों एवं अनेक सरल फीनॉलों (एथेनॉल के pKa का मान ~16 होता है तथा फ़ीनॉल के pKa का मान 10 होता है) की अपेक्षा प्रबल अम्ल होते हैं। वास्तव में, कार्बनिक यौगिकों में से, जिनका आपने अब तक अध्ययन किया है, कार्बोक्सिलिक अम्ल सर्वाधिक अम्लीय यौगिक होते हैं। आप को पहले से ही ज्ञात है कि फ़ीनॉल क्यों ऐल्कोहॉलों की अपेक्षा अधिक अम्लीय होते हैं? इसी प्रकार से कार्बोक्सिलिक अम्लों की, फीनॉलों के अपेक्षा उच्च अम्लता को समझा सकते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्ल का कांजुगेट बेस (संयुग्मी क्षारक) एक कार्बोक्सिलेट आयन, जो दो तुल्य अनुनाद संरचनाओं द्वारा स्थायित्व प्राप्त करता है, में ऋण आवेश अधिक विद्युत्ऋणी ऑक्सीजन परमाणु पर स्थित होता है। फ़ीनॉल का संयुग्मी क्षारक एक फीनॉक्साइड आयन होता है, जिसकी अनुनाद संरचनाएँ अतुल्य होती हैं, जिसमें ऋण आवेश अल्प विद्युत्ऋणी कार्बन परमाणु पर स्थित होते हैं। इसलिए, फ़ीनॉक्साइड आयन में अनुनाद, कार्बोक्सिलेट आयन में अनुनाद की तुलना में, अत्यंत कम महत्त्व का होता है। पुनः कार्बोक्सिलेट आयन ऋण आवेश दो अधिक विद्युत्ऋणी ऑक्सीजन परमाणुओं पर प्रभावशाली ढंग से अस्थानीकृत होता है जबकि फीनॉक्साइड आयन में यह ऋण आवेश, कम विद्युत्ऋणी वलय कार्बन परमाणुओं पर अस्थानीकृत होता है (खंड 13.4.2)। इस प्रकार से, फीनॉल से फ़ीनॉक्साइड आयन निर्मित होने की तुलना में, कार्बोक्सिलिक अम्ल से कार्बोक्सिलेट आयन स्वयं के उत्पन्न होने से अत्यधिक स्थायित्व ग्रहण करता है। अतः इसके फलस्वरूप कार्बोक्सिलिक अम्ल, फीनॉलों की अपेक्षा अधिक अम्लीय होते हैं।

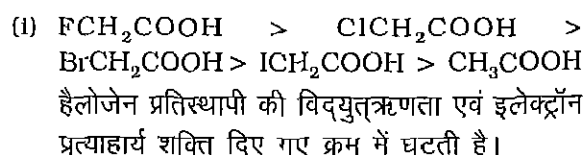
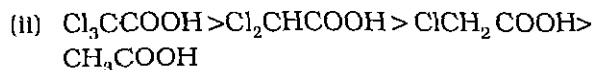
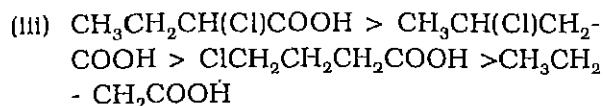
ऐल्कोहॉल जिस भाँति विद्युत्धनी धातुओं के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रोजन गैस उत्पन्न करते हैं तदनुसार कार्बोक्सिलिक अम्ल भी हाइड्रोजन गैस निर्मित करते हैं, तथा जिस प्रकार से फीनॉल क्षारों के साथ अभिक्रिया करके लवण एवं जल निर्मित करते हैं, कार्बोक्सिलिक अम्लें भी तदनुसार अभिक्रिया प्रदर्शित करते हैं। लेकिन केवल कार्बोक्सिलिक अम्ल ही दुर्बल क्षारकों, जैसे कार्बोनेट एवं बाइकार्बोनेट के साथ अभिक्रिया करके कार्बनडाइऑक्साइड उत्पन्न करते हैं।

$$\text{R-COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{सोडियम कार्बोक्सिलेट}}{\text{R-COO}^- \text{Na}^+} + \text{HOH}$$

$$\text{R-COOH} + \text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{R-COO}^- \text{Na}^+ + \text{HOH} + \text{CO}_2$$

किसी यौगिक में उपस्थित कार्बोक्सिलिक समूह की पहचान करने के लिए सोडियम बाइकार्बोनेट के साथ अभिक्रिया का उपयोग करते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्ल सोडियम बाइकार्बोनेट के जलीय विलयन के साथ अभिक्रिया करके कार्बन-डाइऑक्साइड उत्पन्न करते हैं, फलतः, बुद-बुदाहट प्रारंभ हो जाती है। अधिकांश फ़ीनॉल सोडियम बाइकार्बोनेट के जलीय विलयन के साथ कोई बुद-बुदाहट उत्पन्न नहीं करते हैं। अतः इस अभिक्रिया का उपयोग कार्बोक्सिलिक अम्लों एवं फीनॉलों में विभेद करने के लिए किया जाता है।

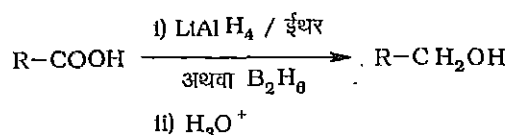
कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता पर प्रतिस्थापियों का प्रभाव (Effect of substituents on the acidity of Carboxylic acids): संयुग्मी क्षारक के स्थायित्व को प्रतिस्थापी प्रभावित कर सकते हैं, एवं तदनुसार कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता को भी प्रभावित करते हैं। इलेक्ट्रॉन प्रत्याहार्य समूह कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता को बढ़ाते हैं। अनुनाद प्रभाव द्वारा प्राप्त संयुग्मी क्षारक के ऋण आवेश को अस्थानीकृत कर देता है, जिसके फलस्वरूप संयुग्मी क्षारक का स्थायित्व बढ़ जाता है। इसके विपरीत, इलेक्ट्रॉन दाता समूह संयुग्मी क्षारक को अस्थायीकृत कर देता है जिसके फलस्वरूप कार्बोक्सिलिक अम्ल की अम्लता घट जाती है।

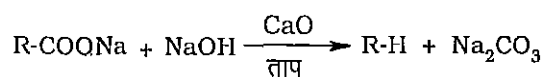
इलेक्ट्रॉन प्रत्याहार्य प्रतिस्थापी समूह जितना अधिक शक्तिशाली होगा, एवं जितनी अधिक संख्या में होगा, तथा वह कार्बोक्सिल समूह के जितना निकट होगा, वह उतना ही अधिक प्रेरण प्रभाव उत्पन्न करेगा। अतः अम्लता के निम्न क्रम को सुगमतापूर्वक समझाया जा सकता है।

(i) $FCH_2COOH > ClCH_2COOH > BrCH_2COOH > ICH_2COOH > CH_3COOH$
हैलोजेन प्रतिस्थापी की विद्युत्ऋणता एवं इलेक्ट्रॉन प्रत्याहार्य शक्ति दिए गए क्रम में घटती है।

(ii) $Cl_3CCOOH > Cl_2CHCOOH > ClCH_2COOH > CH_3COOH$
इलेक्ट्रॉन प्रत्याहार्य क्लोरो समूह की संख्या इसी क्रम में घटती है।

(iii) $CH_3CH_2CH(Cl)COOH > CH_3CH(Cl)CH_2COOH > ClCH_2CH_2CH_2COOH > CH_3CH_2-CH_2COOH$
दूरी बढ़ने के साथ-साथ प्रेरण प्रभाव शीघ्रतापूर्वक इसी क्रम में घटता है।

(ख) अभिलक्षकीय व्युत्पन्नों में रूपांतरण (Conversion into functional derivatives): कार्बोक्सिलिक अम्ल अपने हाइड्रॉक्सिल समूह को हटाकर स्वयं के अभिलक्षकीय व्युत्पन्न निर्मित करते हैं। इनकी परिचर्चा खंड 14.3 में की गई है।

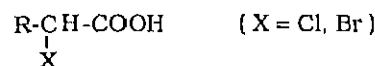
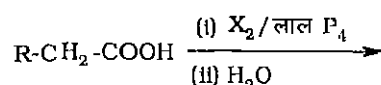
(ग) अपचयन (Reduction): लीथियम ऐलूमिनियम हाइड्रॉइड अथवा डाइबोरॉन के साथ विवेचित करने पर कार्बोक्सिलिक अम्ल अपचित होकर संगत प्राथमिक ऐल्कोहॉल प्रदान करते हैं। चूँकि डाइबोरॉन एस्टर, नाइट्रो, हैलो इत्यादि जैसे अभिलक्षकीय समूहों को अपचित नहीं करता है अतः उपरोक्त अपचयन अभिक्रिया के लिए यह एक चयनित अपचायक है। सोडियम बोरोहाइड्रॉइड कार्बोक्सिल समूह को अपचित नहीं करता है।

$$R-COOH \xrightarrow[\text{अथवा } B_2H_6 \quad \text{ii) } H_3O^+]{\text{i) } LiAlH_4 / \text{ईथर}} R-CH_2OH$$

(घ) विकार्बोक्सिलीकरण (Decarboxylation): जब कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम लवणों को सोडालाइम (NaOH + CaO) के साथ गर्म करते हैं तो कार्बन-डाइऑक्साइड निकल जाती है एवं संगत हाइड्रोकार्बन प्राप्त होता है। चूँकि इस अभिक्रिया में कार्बोक्सिल समूह (-COOH) से एक अणु CO_2 निकल जाता है अतः इस अभिक्रिया को *विकार्बोक्सिलीकरण* अथवा *कार्बोक्सिल हरण* (Decarboxylation) कहते हैं।

$$R\text{-}COONa + NaOH \xrightarrow[\text{ताप}]{CaO} R\text{-}H + Na_2CO_3$$

कार्बोक्सिलिक अम्लों के ऐल्कली धातु लवण के जलीय विलयन के विद्युत् अपघटन द्वारा उनका विकार्बोक्सिलीकरण हो जाता है तथा ऐसे हाइड्रोकार्बन निर्मित होते हैं जिसमें कार्बन परमाणुओं की संख्या, ऐसिड के ऐल्किल समूह में उपस्थित कार्बन परमाणुओं की संख्या से दुगुनी होती है। इस अभिक्रिया को *कोल्बे विद्युत् अपघटन* (Kolbe electrolysis) कहते हैं (कक्षा XI, एकक 15)।

(च) हाइड्रोकार्बन शृंखला में प्रतिस्थापन (Substitution in the hydrocarbon part)

(i) हैलोजनीकरण: ऐसे कार्बोक्सिलिक अम्लों को, जिनमें α-हाइड्रोजन विद्यमान होता है, जब क्लोरीन अथवा ब्रोमीन के साथ, लाल फ़ॉस्फ़ोरस की अल्प मात्रा की उपस्थिति में, अभिक्रिया कराते हैं तो α-हैलोकार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया को **हेल-वोलार्ड जेलिंस्की अभिक्रिया (Hell-Volhard-Zelinsky reaction)** कहते हैं।

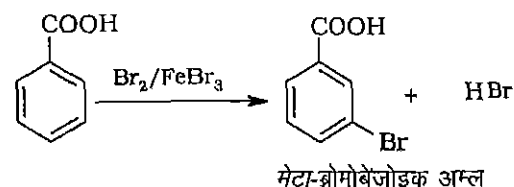
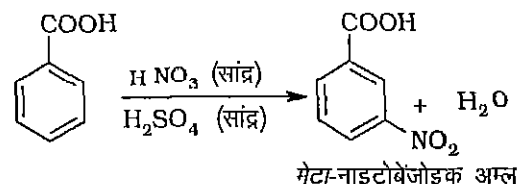
$$R\text{-}CH_2\text{-}COOH \xrightarrow[\text{(ii) } H_2O]{\text{(i) } X_2/\text{लाल } P_4} R\text{-}\underset{X}{\underset{|}{C}}H\text{-}COOH \quad (X = Cl, Br)$$

α-हैलोकार्बोक्सिलिक अम्ल

(ii) ऐरोमैटिक अम्लों के वलय में प्रतिस्थापन (Ring substitution in Aromatic acids): ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्ल इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं, जहाँ पर कार्बोक्सिल समूह एक निष्क्रियक एवं **मेटा**-निदेशी समूह की भाँति व्यवहार करता है। परंतु ऐरोमैटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों में फ्रीडल-क्राफ्ट्स (Friedel-Crafts) अभिक्रिया संपन्न नहीं होती है।

$$C_6H_5COOH \xrightarrow[H_2SO_4 \text{ (सांद्र)}]{HNO_3 \text{ (सांद्र)}} m\text{-}NO_2C_6H_4COOH + H_2O$$

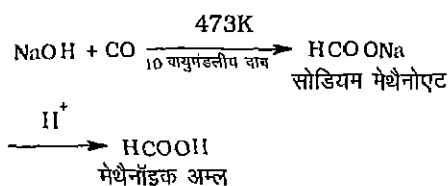
मेटा-नाइट्रोबेंजोइक अम्ल

$$C_6H_5COOH \xrightarrow{Br_2/FeBr_3} m\text{-}BrC_6H_4COOH + HBr$$

मेटा-ब्रोमोबेंजोइक अम्ल

14.2.6 औद्योगिक महत्त्व के कुछ कार्बोक्सिलिक अम्ल (Some Commercially Important Carboxylic Acids)

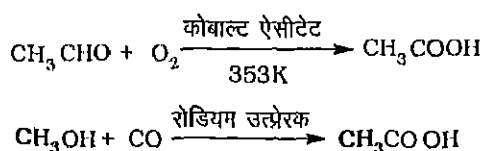
(i) मेथैनोइक अम्ल (फॉर्मिक अम्ल, HCOOH): यह अम्ल विभिन्न प्रकार के काटने एवं डंक मारने वाले पौधों तथा कीटों में पाया जाता है। कार्बन मोनोक्साइड को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ 10 वायुमंडलीय दाब एवं 473 K ताप पर विवेचित करके इसे उत्पादित करते हैं। इस अभिक्रिया द्वारा प्राप्त सोडियम मेथैनोएट को पहले अम्लीकृत करते हैं, तत्पश्चात् उसको आसवित करके मेथैनोइक अम्ल प्राप्त करते हैं।

$$NaOH + CO \xrightarrow[\text{10 वायुमंडलीय दाब}]{473K} \underset{\text{सोडियम मेथैनोएट}}{HCOONa}$$

$$\xrightarrow{H^+} \underset{\text{मेथैनॉइक अम्ल}}{HCOOH}$$

मेथैनोइक अम्ल एक रंगहीन, तीक्ष्ण गंध युक्त द्रव होता है जिसका क्वथनांक 373.5 K है। ऐल्डिहाइड सदृश्य हाइड्रोजन की उपस्थिति के कारण, यह एक शक्तिशाली अपचायक है। यह टॉलेन अभिकर्मक एवं फेलिंग विलयन को अपचित कर देता है। रबड़, वस्त्र, रंगाई, चमड़ा एवं इलेक्ट्रोप्लेटिंग उद्योगों में इसका उपयोग होता है।

(ii) एथेनोइक अम्ल (ऐसीटिक ऐसिड, CH_3COOH): यह सिरके का प्रमुख संघटक है। शीरा (Molasses) का वायु की उपस्थिति में किण्वन करवाकर इसको प्राप्त करते हैं। परंतु औद्योगिक स्तर पर इसका शुद्ध रूप, एथानॉल का वायु में, कोबाल्ट ऐसीटेट उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऑक्सीकरण करवाकर प्राप्त करते हैं अथवा मेथैनॉल के रोडियम उत्प्रेरक की उपस्थिति में, कार्बोनिकरण अभिक्रिया के फलस्वरूप एथेनोइक अम्ल प्राप्त होता है।

$$CH_3CHO + O_2 \xrightarrow[353K]{\text{कोबाल्ट ऐसीटेट}} CH_3COOH$$

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{\text{रोडियम उत्प्रेरक}} CH_3COOH$$

एथेनोइक अम्ल एक रंगहीन एवं तीक्ष्ण गंधयुक्त द्रव है, जिसका क्वथनांक 391 K होता है। यह असामान्य उच्च ताप पर जमकर (गलनांक 289 K) बर्फ जैसे क्रिस्टल देता है। इसीलिए, इन प्राप्त क्रिस्टलों को द्रवित करके, जल विहीन एथेनोइक अम्ल प्राप्त करते हैं, जिसको *ग्लैशल ऐसीटिक अम्ल* (glacial acetic acid) कहते हैं। इसका उपयोग रेयॉन के उत्पाद में प्लास्टिक, रबड़ एवं सिल्क उद्योगों में भी होता है। इसको विलायक के रूप में भी उपयोग करते हैं। सिरका खाद्य उद्योगों में उपयोग में लाया जाता है।

टॉलूईन एवं 1, 2- तथा 1, 4- डाइमेथिलबेंज़ीन के, वायु की उपस्थिति में विभिन्न उत्प्रेरकों की उपस्थिति में ऑक्सीकरण के फलस्वरूप क्रमशः बेंजोइक अम्ल, एवं 1, 2- तथा 1, 4- बेंज़ीन डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं। यह अम्ल रंगहीन ठोस होते हैं। बेंज़ोइक अम्ल के एस्टरों का उपयोग सुगंध उद्योग में किया जाता है। सोडियम बेंज़ोएट का खाद्य-पदार्थ परिरक्षक के रूप में उपयोग किया जाता है। 1, 2- बेंज़ीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल (थैलिक अम्ल) का (प्लास्टिकारी) (Plasticizers) एवं रेज़िनों के उत्पादन में प्रयोग करते हैं। 1,4- बेंज़ीनडाइकार्बोक्सिलिक अम्ल (टेरीथैलिक अम्ल) को पॉलिएस्टर के उत्पादन में कच्चे पदार्थ के रूप में उपयोग में लाते हैं।

14.3 कार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षकीय व्युत्पन्न (Functional Derivatives of Carboxylic Acids)

कार्बोक्सिलिक अम्लों के हाइड्रॉक्सिल समूह को हैलोजेन, कार्बोक्सिलेट, ऐल्कॉक्सी अथवा ऐमीनों समूह द्वारा विस्थापित करने के उपरांत, कार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षकीय व्युत्पन्न, जिनको क्रमशः ऐसिल हैलाइड, ऐसिड ऐनहाइड्राइड, एस्टर अथवा ऐमाइड कहते हैं, प्राप्त होते हैं। इस खंड में इन वर्गों के यौगिकों के रसायन की परिचर्चा करेंगे।

14.3.1 नामपद्धति (Nomenclature)

ऐसिल हैलाइड, R-COX (जिनको कभी-कभी ऐसिड हैलाइड भी कहते हैं) के नामकरण के लिए सर्वप्रथम ऐसिल समूह (RCO) की पहचान करते हैं, तत्पश्चात् हैलाइड समूह को लिखते हैं। ऐसिल समूह का नाम संगत कार्बोक्सिलिक ऐसिड नाम के सिरे पर स्थित इक (ic) के स्थान पर इला (yl) अनुलग्न लगाने से अथवा कार्बोक्सिलिक के स्थान पर कार्बोनिल लगाने से प्राप्त होता है।

उदाहरणार्थ :

अम्ल	CH_3COOH	C_6H_5-COOH
सामान्य नाम	ऐसीटिक अम्ल	बेंजोइक अम्ल
आई.यू.पी.ए.सी. नाम	एथानॉइक अम्ल	बेंजीनकार्बोक्सिलिक अम्ल

ऐसिल हैलाइड	CH_3COCl	C_6H_5-COCl
सामान्य नाम	ऐसीटिल क्लोराइड	बेंजॉयल क्लोराइड
आई.यू.पी.ए.सी. नाम	ऐथेनॉयल क्लोराइड	बेंजीनकार्बोनिल क्लोराइड

जब ऐसिड ऐनहाइड्रॉइड, RCOOCOR' में दोनों ऐसिल समूह सर्वसम होते हैं तो ऐसिड ऐनहाइड्रॉइड को *सममित ऐसिड ऐनहाइड्रॉइड* कहते हैं, तथा जब दोनों ऐसिल समूह भिन्न-भिन्न होते हैं तो उसे *असममित ऐसिड ऐनहाइड्रॉइड* कहते हैं। अप्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्लों के सममित ऐसिड ऐनहाइड्रॉइडों के नामकरण के लिए, ऐसिड (acid) अनुलग्न शब्द को हटाकर उसके स्थान पर ऐनहाइड्रॉइड (anhydride) अनुलग्न शब्द लगा देते हैं। प्रतिस्थापित कार्बोक्सिलिक अम्लों के एसिड ऐनहाइड्रॉइडों के नामकरण के लिए, दोनों सर्वसम ऐसिल समूह के पहले पूर्वलग्न बिस (bis) शब्द जोड़ देते हैं। असममित ऐसिड ऐनहाइड्रॉइडों के नामकरण करने के लिए, ऐनहाइड्रॉइड (anhydride) शब्द के पहले, दोनों अम्लों के नामों को अंग्रेजी शब्दावली के क्रम में लिखते हैं। उदाहरणार्थ :

यौगिक	सामान्य नाम	आई.यू.पी.ए.सी. नाम
$CH_3\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}CH_3$	ऐसीटिक ऐनहाइड्रॉइड	ऐथेनोइक ऐनहाइड्रॉइड
$ClCH_2\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}CH_2Cl$	बिस (क्लोरोऐसीटिक ऐनहाइड्रॉइड)	बिस (क्लोरोएथेनोइक ऐनहाइड्रॉइड)
$CH_3\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}C_6H_5$	ऐसीटिक बेंज़ोइक ऐनहाइड्रॉइड	बेंजोइक एथेनोइक ऐनहाइड्रॉइड

संगत कार्बोक्सिलिक अम्लों के ऐसिड (acid) शब्द के सिरे पर स्थित *'इक'* (*ic*) की जगह *'एट'* (*ate*) लिखते हैं, उसके पहले ऑक्सीजन से संयुक्त ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह को लिखकर संगत एस्टर का नाम प्राप्त करते हैं। उदाहरणार्थ :

यौगिक	सामान्य नाम	आई.यू.पी.ए.सी. नाम
$HC(=O)\text{-}OC_2H_5$	एथिल फॉर्मेट	एथिल मेथेनोएट
$CH_3C(=O)\text{-}OC_6H_5$	फ़ेनिल ऐसीटेट	फ़ेनिल ऐथेनोएट
$H_3C\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}CH_3$	*p*-टॉलिन ऐसीटेट	4-मेथिलफ़ेनिल ऐथेनोएट
$C_6H_4(Me)\text{-}C(=O)\text{-}OCH_3$	मेथिल *o*-टॉलूएट	मेथिल 2-मेथिल बेंजोएट

ऐमाइड, $RCONH_2$ के रूढ़ पद्धति से नामकरण करने के लिए, संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल के नाम के सिरे पर स्थित 'इक एसिड' (ic acid) की जगह ऐमाइड (amide) लिखते हैं। आई.यू.पी.ए.सी. पद्धति से नामकरण के लिए, कार्बोक्सिलिक अम्ल के नाम के सिरे पर स्थित 'ओइक एसिड' (oic acid) की जगह ऐमाइड (amide) लिखते हैं अथवा कार्बोक्सिलिक ऐसिड (carboxylic acid) की जगह कार्बोक्सामाइड (carboxamide) लिखते हैं। अगर नाइट्रोजन परमाणु पर कोई प्रतिस्थापी होता है, तो उसे इंगित करने के लिए, उस समूह से पहले 'N' लिखते हैं उदाहरणार्थः

यौगिक	सामान्य नाम	आई.यू.पी.ए.सी. नाम
$H\text{-}C(=O)\text{-}NH_2$	फॉर्मामाइड	मेथैनऐमाइड
$CH_3\text{-}C(=O)\text{-}N(CH_3)_2$	*N,N*-डाइमेथिल–ऐसीटामाइड	*N,N*-डाइमेथिल–ऐथेनऐमाइड
2-CH_3-साइक्लोपेंटिल-$C(=O)\text{-}NHCH_3$	—	*N*,2-डाइमेथिल–साइक्लोपेंटेन–कार्बोक्सामाइड

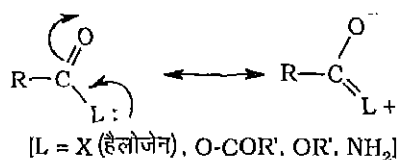
ऐमाइडों को, उनके ऐमाइड समूह के नाइट्रोजन परमाणु पर स्थित, एक अथवा दो ऐल्किल अथवा ऐरिल समूहों की संख्या के आधार पर क्रमशः प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक के रूप में वर्गीकृत करते हैं।

$RCONH_2$	$RCONHR'$	$RCONR'R''$
प्राथमिक	द्वितीयक	तृतीयक

14.3.2 कार्बोक्सिलिक अम्ल के व्युत्पन्नों में विद्यमान अभिलक्षकीय समूहों की संरचनाएँ (Structures of the Functional Groups Present in Carboxylic Acid Derivatives)

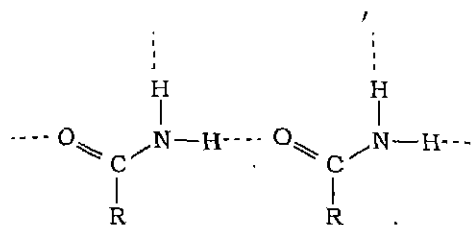
ऐसिल हैलाइड, ऐसिड ऐनहाइड्रॉइड, एस्टर एवं ऐमाइड समूहों में विद्यमान अभिलक्षकीय समूहों की संरचनाएँ ठीक उसी प्रकार की होती हैं जैसा कि हमने पहले कार्बोक्सिल समूह की संरचना में देखा है। हैलोजेन, ऑक्सीजन एवं नाइट्रोजन परमाणु पर विद्यमान इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण इन व्युत्पन्नों में भी कार्बोक्सिलिक अम्लों की भाँति, अनुनाद संभव होता है।

$$R-C(=O)-L: \longleftrightarrow R-C(-O^-)=L^+$$

[L = X (हैलोजेन), O-COR', OR', NH_2]

अनुनाद संरचनाओं का सापेक्ष महत्त्व 'L' समूह के स्वभाव पर निर्भर करता है, जो पुनः कार्बोनिल कार्बन की सापेक्ष इलेक्ट्रॉनस्नेहकता (electrophilicity) को निश्चित करती है। तद्नुसार ऐसिल व्युत्पन्न की सापेक्ष अभिक्रिया शीलता निश्चित होती है। कार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षकीय समूहों के सभी व्युत्पन्न स्पष्ट रूप से ध्रुवीय होते हैं।

14.3.3 भौतिक गुणधर्म

कार्बोक्सिलिक अम्ल के व्युत्पन्नों के ध्रुवीय स्वभाव होने के कारण उनके क्वथनांक, तुल्य आण्विक द्रव्यमानों वाले हाइड्रोकार्बनों की अपेक्षा उच्च होते हैं। ऐसिड क्लोराइड, ऐनहाइड्रॉइड एवं एस्टरों के क्वथनांक, तुल्य आण्विक द्रव्यमानों वाले ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के क्वथनांक लगभग समान होते हैं।

$$\cdots O=C(R)-N(H)-H\cdots O=C(R)-N(H)-H\cdots$$

कार्बोक्सिलिक ऐसिड व्युत्पन्नों में हाइड्रोजन-आबंधन की अनुपस्थिति के कारण, उनके क्वथनांक, समान आण्विक द्रव्यमानों वाले कार्बोक्सिलिक अम्लों की अपेक्षा कम होते हैं। प्राथमिक ऐमाइडों के गलनांक एवं क्वथनांक, उनमें प्रबल अंतरअणुक हाइड्रोजन-आबंध उपस्थित होने के कारण, अत्यंत उच्च होते हैं।

अल्प आण्विक द्रव्यमानों वाले एस्टर एवं ऐमाइड, जल के साथ हाइड्रोजन आबंध निर्मित करके, जल में काफी हद तक विलेय होते हैं। इनके आण्विक द्रव्यमानों के बढ़ने पर इनकी जल में घुलनशीलता घटती है तथा छः से अधिक कार्बन युक्त यौगिकों की जल में घुलनशीलता नगण्य हो जाती है। कार्बोक्सिलिक अम्लों के सभी व्युत्पन्न सामान्य कार्बनिक विलायकों में घुलनशील होते हैं। वाष्पशील ऐस्टरों की गंध, फलों की रूचिकर गंध जैसी होती है। ऐसिल हैलाइडों एवं ऐनहाइड्रॉइडों की गंध तीव्र उत्तेजक (क्षोभण) एवं अश्रुकारी होती हैं (लैक्रीमेटोरी)।

उदाहरण 14.7

निम्न यौगिकों को उनके बढ़ते हुए क्वथनांक क्रम में व्यवस्थित कीजिए: ऐसीटिक ऐसिड, मेथिल फॉर्मेट, ऐसीटैमाइड, प्रोपेन-1-ऑल।

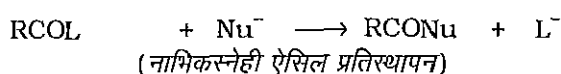
हल

मेथिल फॉर्मेट < प्रोपेन-1-ऑल < ऐसीटिक ऐसिड < ऐसीटैमाइड

मेथिल फॉर्मेट में कोई अंतर अणुक हाइड्रोजन-आबंधन नहीं होता है। इसलिए इसका क्वथनांक सबसे कम होता है। शेष बचे हुए तीन यौगिकों में से अंतर अणुक हाइड्रोजन-आबंधन ऐसीटैमाइड में सबसे प्रबल एवं सबसे दुर्बल प्रोपेन-1-ऑल में होता है। अतएव इनके क्वथनांक उपरोक्त क्रम में होंगे।

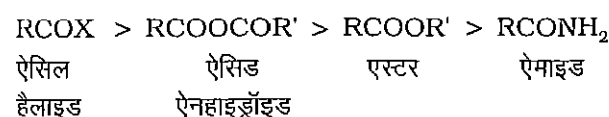
14.3.4 कार्बोक्सिलिक अम्लों के व्युत्पन्नों की अभिक्रियाएँ एवं उनकी तुलनात्मक अभिक्रियाशीलता (Reactions and Comparative Reactivity of Acid Derivatives)

कार्बोक्सिलिक अम्लों एवं उनके व्युत्पन्नों की अधिकांश अभिक्रियाओं में, समूह L का किसी नाभिकस्नेही अभिकर्मक के साथ प्रतिस्थापन संपन्न होता है। अतः *इन अभिक्रियाओं को नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ कहते हैं।*

$$RCOL + Nu^- \longrightarrow RCONu + L^-$$

(*नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन*)

अम्ल व्युत्पन्नों द्वारा उपरोक्त अभिक्रिया में निम्न अभिक्रियाशीलता प्रेक्षित होती है :

$$RCOX > RCOOCOR' > RCOOR' > RCONH_2$$

ऐसिल हैलाइड, ऐसिड ऐनहाइड्रॉइड, एस्टर, ऐमाइड

नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं द्वारा, कार्बोक्सिलिक अम्लों एवं उनके व्युत्पन्नों को अंतरा रूपांतरित करना संभव होता है।

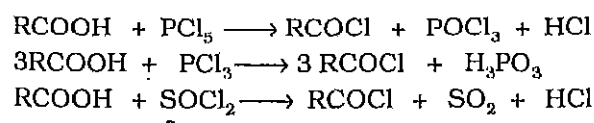
(i) ऐसिल हैलाइड (Acyl halides)

ऐसिल क्लोराइड अन्य ऐसिल हैलाइडों से अधिक महत्त्वपूर्ण होते हैं, क्योंकि ये सुगमतापूर्वक विरचित किए जाते हैं। यह अधिक स्थायी होते हैं तथा कम महंगे होते हैं।

(क) विरचन (Preparation): कार्बोक्सिलिक अम्लों के हाइड्रॉक्सिल समूह, ऐल्कोहॉलों के हाइड्रॉक्सिल समूह की भाँति, फ़ॉस्फ़ोरस पेंटाक्लोराइड (PCl_5), फ़ॉस्फ़ोरस ट्राइक्लोराइड (PCl_3) अथवा थायोनिल क्लोराइड ($SOCl_2$) के साथ गर्म करने के पश्चात् क्लोरीन परमाणु द्वारा प्रतिस्थापित हो जाते हैं। यह अभिक्रिया इसलिए संपन्न होती है क्योंकि जो अभिकर्मक क्लोराइड आयन स्रोत के रूप में कार्य करते हैं, वे क्षारीय नहीं होते हैं। थायोनिल क्लोराइड को वरीयता दी जाती है क्योंकि इस अभिक्रिया के दो अन्य उत्पाद गैसीय होते हैं जो अभिक्रिया मिश्रण से बाहर निकल जाते हैं। इस प्रकार प्राप्त उत्पाद का परिशोधन सुगम हो जाता है :

$$RCOOH + PCl_5 \longrightarrow RCOCl + POCl_3 + HCl$$

$$3RCOOH + PCl_3 \longrightarrow 3\,RCOCl + H_3PO_3$$

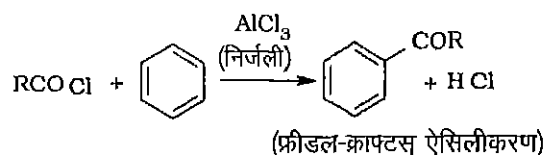
$$RCOOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$$

कार्बोक्सिलिक अम्लों को जलीय हैलोजेन अम्लों के साथ विवेचित करके, ऐसिल हैलाइड नहीं विरचित किया जा सकता है क्योंकि ये सुगमतापूर्वक जल के साथ जल-अपघटित हो जाते हैं।

(ख) अभिक्रियाएँ (Reactions): अनेक नाभिकस्नेही अभिकर्मकों के साथ ऐसिल हैलाइड नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं। ऐसिल हैलाइड जल के साथ अभिकृत होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल, ऐल्कोहॉलों एवं फ़ीनॉलों के एस्टर, अमोनिया एवं ऐमीन के साथ ऐमाइड, एवं कार्बोक्सिलेट लवण के साथ ऐनहाइड्रॉइड प्रदान करते हैं। इन सभी अभिक्रियाओं में एक ऐसिल समूह स्थानांतरित होकर नाभिक स्नेही अभिकर्मक के साथ जुड़ जाता है। इन अभिक्रियाओं को **ऐसिलीकरण (Acylation)** अभिक्रिया कहते हैं। सामान्यतया, ऐसिलीकरण अभिक्रिया एक क्षारक की उपस्थिति में सम्पन्न कराते हैं जिससे वह अभिक्रिया में उत्पन्न HX को उदासीन कर सके। ऐलिफ़ैटिक ऐसिल क्लोराइड अत्यंत अभिक्रियाशील ऐसिलीकारक होते हैं। ऐरोमैटिक ऐसिल क्लोराइड, जैसे कि बेंजॉयल क्लोराइड, कम अभिक्रियाशील होते हैं। बेंजॉयल क्लोराइड जल के साथ अत्यंत धीमी गति से जल-अपघटित होता है। ऐल्कोहॉलों, फ़ीनॉलों एवं ऐमीनों के ऐरोमैटिक ऐसिल क्लोराइड के साथ, एक क्षारक की उपस्थिति में (सामान्यतया जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड) ऐसिलीकरण अभिक्रिया को **शोटेन-बाउमान अभिक्रिया (Schotten-Bauman reaction)** कहते हैं।

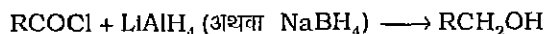
ऐसिल हैलाइड की ऐसी अभिक्रियाएँ जिनमें ऐल्कोहॉल एवं अमोनिया के साथ बंध विखंडन अभिक्रियाएँ संपन्न होती हैं उन अभिक्रियाओं को क्रमशः **ऐल्कोहॉली-अपघटन (Alcoholysis)** एवं **ऐमोनी-अपघटन (Ammonolysis)** कहते हैं।

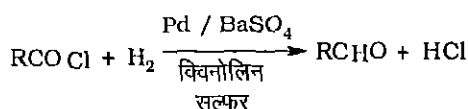
ऐसिड क्लोराइड, निर्जली ऐलूमिनियम क्लोराइड की उपस्थिति में, ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों को ऐसिलीकृत करके, ऐरोमैटिक कीटोन प्रदान करते हैं (फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण) (Friedel Crafts Acylation)। ऐरोमैटिक कीटोनों के विरचन की यह एक उत्तम विधि है। अगर बेंज़ीन वलय में नाइट्रो

$$RCOCl + C_6H_6 \xrightarrow[\text{(निर्जली)}]{AlCl_3} C_6H_5COR + HCl$$

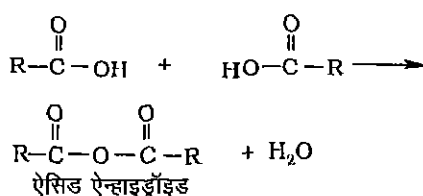
(फ्रीडल-क्राफ्टस् ऐसिलीकरण)

समूह जैसा कोई प्रबल इलेक्ट्रॉन प्रत्याहार्य समूह संयुक्त होता है तो यह अभिक्रिया संपन्न नहीं होती है।

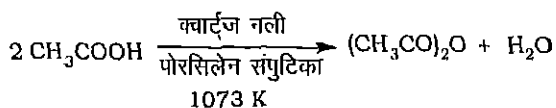
(ग) अपचयन (Reduction): लीथियम ऐलूमिनियम हाइड्रॉइड ($LiAlH_4$) एवं सोडियम बारोहाइड्रॉइड के साथ ऐसिल हैलाइड अपचयित होकर प्राथमिक ऐल्कोहॉल प्रदान करते हैं।

$$RCOCl + LiAlH_4 \text{ (अथवा } NaBH_4) \longrightarrow RCH_2OH$$

बेरियम सल्फेट पर अवलंबित पैलेडियम के ऊपर उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण द्वारा ऐसिल हैलाइड ऐल्डिहाइडों में आंशिक अपचित किए जा सकते हैं। सामान्यतः, क्विनोलिन (एक कार्बनिक क्षारक) एवं सल्फर की अल्प मात्रा भी अभिक्रिया में डालते हैं जो प्राप्त ऐल्डिहाइड को आगे एल्कोहॉल में अपचित नहीं होने देते हैं। इस अभिक्रिया को **रोजनमुन्ड अभिक्रिया (Rosenmund reaction)** कहते हैं।

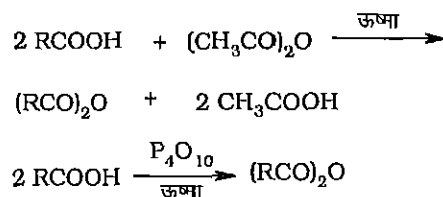
$$RCOCl + H_2 \xrightarrow[\text{क्विनोलिन, सल्फर}]{Pd / BaSO_4} RCHO + HCl$$

(ii) ऐसिड ऐन्हाइड्रॉइड (Acid anhydride)

(क) विरचन (Preparation): जैसा कि नाम से ही अंतर्निहित है, ऐसिड ऐनहाइड्रॉइडों का, कार्बोक्सिलिक अम्ल के दो अणुओं द्वारा जल के एक अणु के विलोपन द्वारा विरचन किया जा सकता है।

$$R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH + HO{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R \longrightarrow \underset{\text{ऐसिड ऐन्हाइड्रॉइड}}{R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R} + H_2O$$

ऐसीटिक ऐनहाइड्रॉइड को औद्योगिक स्तर पर, ऐसीटिक अम्ल द्वारा 1073 K ताप पर गर्म करके विरचित करते हैं।

$$2\,CH_3COOH \xrightarrow[\text{पोरसिलेन संपुटिका, 1073 K}]{\text{क्वार्ट्ज नली}} (CH_3CO)_2O + H_2O$$

ऐसीटिक ऐनहाइड्रॉइड एक निर्जलीकारक (dehydrating agent) है। ऐसीटिक ऐनहाइड्रॉइड अथवा अन्य प्रबल निर्जलीकारक जैसे फ़ॉस्फ़ोरस पेन्टोक्साइड (P_4O_{10}) के साथ उच्च कार्बोक्सिलिक अम्लों को गर्म करके उनके संगत उच्च ऐसिड ऐनहाइड्रॉइडों को विरचित किया जा सकता है।

$$2\,RCOOH + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{\text{ऊष्मा}} (RCO)_2O + 2\,CH_3COOH$$

$$2\,RCOOH \xrightarrow[\text{ऊष्मा}]{P_4O_{10}} (RCO)_2O$$

यद्यपि यह विधि केवल सममित ऐनहाइड्रॉइडों के विरचन के लिए उपयुक्त होती है। जैसा कि हमने ऐसिल हैलाइड प्रकरण में देखा है, सममित एवं असममित ऐनहाइड्रॉइडों को ऐसिल क्लोराइडों की कार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम लवणों के साथ अभिक्रिया द्वारा विरचित कर सकते हैं।

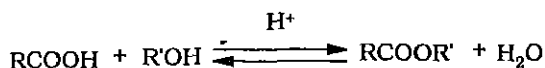
(ख) अभिक्रियाएँ (Reactions): ऐसिड ऐनहाइड्रॉइड, ऐसिल क्लोराइडों की भाँति ही अभिक्रियाएँ संपन्न करते हैं। ऐसिड ऐनहाइड्रॉइड भी अच्छे ऐसिलीकारक हैं। ये ऐल्कोहॉलों एवं फ़ीनॉलों के साथ एस्टर उत्पादित करते हैं, अमोनिया एवं ऐमीनों के साथ ऐमाइड प्रदान करते हैं, ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों के साथ, फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण द्वारा कीटोन उत्पादित करते हैं, लीथियम ऐलूमिनियम हाइड्रॉइड के साथ प्राथमिक ऐल्कोहॉल एवं ग्रीन्यार अभिकर्मकों के साथ तृतीयक ऐल्कोहॉल प्रदान करते हैं। यद्यपि ये ऐसिल क्लोराइडों की अपेक्षा कम अभिक्रियाशील होते हैं तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल एक उपोत्पाद के रूप में, उत्पन्न करते हैं जबकि ऐसिल क्लोराइडों के द्वारा ऐसिलीकरण में हाइड्रोजन क्लोराइड (HCl), जो एक गैस होती है, उत्पन्न होती है।

(iii) एस्टर (Esters)

ऐसिड व्युत्पन्नों में से एस्टर वर्ग के यौगिक अत्यधिक महत्त्वपूर्ण होते हैं।

(क) विरचन (Preparation): एल्कोहॉलों अथवा फ़ीनॉलों को कार्बोक्सिलिक अम्लों, ऐसिल क्लोराइडों अथवा ऐसिड ऐनहाइड्रॉइडों के साथ ऐसिलीकरण द्वारा एस्टरों को सामान्यतः विरचित करते हैं। एस्टर उत्पादन अभिक्रिया को **एस्टरीकरण (esterification)** कहते हैं। ऐल्कोहॉलों एवं फ़ीनॉलों के ऐसिल हैलाइडों एवं ऐसिल ऐनहाइड्रॉइडों के साथ एस्टरीकरण से आप परिचित हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लों के ऐल्कोहॉलों अथवा फ़ीनॉलों के साथ एस्टरीकरण के लिए सांद्र सल्फ्यूरिक

अम्ल (सांद्र H_2SO_4) अथवा हाइड्रोजन क्लोराइड (HCl) गैस जैसे खनिज अम्ल उत्प्रेरक की भांति आवश्यक होते हैं। इस अभिक्रिया को **फिशर एस्टरीकरण (Fischer esterification)** कहते हैं।

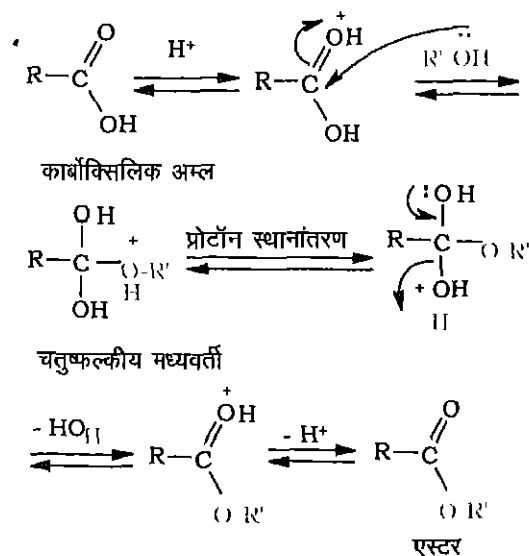
$$RCOOH + R'OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RCOOR' + H_2O$$

कार्बोक्सिलिक अम्लों के एस्टरीकरण की क्रियाविधि (Mechanism of esterification of carboxylic acids): कार्बोक्सिलिक अम्लों के ऐल्कोहॉलों अथवा फ़ीनॉलों के साथ एस्टरीकरण, एक प्रकार की नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन अभिक्रिया है। कार्बोनिल ऑक्सीजन के प्रोटॉनीकरण के फलस्वरूप कार्बोक्सिल समूह, ऐल्कोहॉल अथवा फ़ीनॉल की नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रिया के लिए, सक्रिय हो जाता है। चतुष्फल्कीय अभिक्रिया मध्यवर्ती में एक प्रोटॉन के स्थानांतरण के फलस्वरूप हाइड्रॉक्सिल समूह, $-O^+H_2$ समूह में परिवर्तित हो जाता है, जो एक अधिक अच्छा विदा लेने वाला समूह होने के कारण, एक उदासीन जल अणु के रूप में विलोपित हो जाता है। अंत में प्रोटॉनीकृत एस्टर एक प्रोटॉन को त्याग कर एक एस्टर प्रदान करता है।

$$R-C(=O)-OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R-C(=\overset{+}{O}H)-OH \overset{R'OH}{\rightleftharpoons}$$

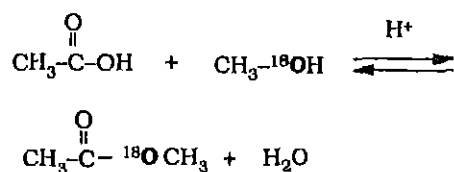
कार्बोक्सिलिक अम्ल

$$R-C(OH)(OH)-\overset{+}{O}H-R' \xrightarrow[\longleftarrow]{\text{प्रोटॉन स्थानांतरण}} R-C(OH)(OR')-\overset{+}{O}H_2$$

चतुष्फल्कीय मध्यवर्ती

$$\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons} R-C(=\overset{+}{O}H)-OR' \overset{-H^+}{\rightleftharpoons} R-C(=O)-OR'$$

एस्टर

उपरोक्त क्रियाविधि इस तथ्य पर आधारित है कि जब ऐसीटिक अम्ल समस्थानिकीय चिह्नित मेथैनॉल ($CH_3{}^{18}OH$) से अभिकृत होकर एक ऐसे मेथिल ऐसीटेट को प्रदान करता है, जिसमें संपूर्ण चिह्नित ऑक्सीजन विद्यमान होती है जबकि उत्पन्न जल अणु में कोई समस्थानिक ऑक्सीजन नहीं होती है।

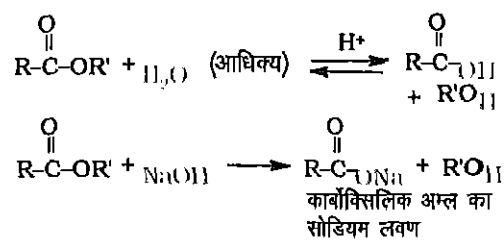
$$CH_3-C(=O)-OH + CH_3-{}^{18}OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-C(=O)-{}^{18}OCH_3 + H_2O$$

उपरोक्त क्रियाविधि के सभी पद उत्क्रमणीय हैं। साम्यावस्था फ़ीनॉलों के एस्टरों के विरचन के लिए प्रतिकूल होती है। इसलिए फ़ीनॉलों के एस्टर अनुत्क्रमणीय साम्यावस्था जो फ़ीनॉलों के ऐसिल क्लोराइडों अथवा ऐनहाइड्रॉइडों के साथ अभिकृत कराने पर प्राप्त होती है, द्वारा विरचित करते हैं।

(ख) अभिक्रियाएँ (Reactions): एस्टरों में प्रतिनिधिक नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ संपन्न होती हैं, परंतु ये ऐसिल क्लोराइड एवं ऐनहाइड्रॉइड की अपेक्षा कम अभिक्रियाशील होते हैं।

(i) *जल-अपघटन (Hydrolysis):* एस्टर जल के साथ धीरे-धीरे जल-अपघटित होकर कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं ऐल्कोहॉल उत्पन्न करते हैं। परन्तु यह जल-अपघटन अभिक्रिया खनिज अम्ल अथवा क्षार द्वारा उत्प्रेरित होकर शीघ्रता से संपन्न होती है।

$$R-C(=O)-OR' + H_2O \text{ (आधिक्य)} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R-C(=O)-OH + R'OH$$

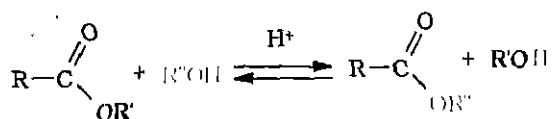
$$R-C(=O)-OR' + NaOH \longrightarrow R-C(=O)-ONa + R'OH$$

कार्बोक्सिलिक अम्ल का सोडियम लवण

क्षारीय जल अपघटन को **साबुनीकरण (Saponification)** कहते हैं। यह एक अनुत्क्रमणीय अभिक्रिया है तथा कार्बोक्सिलिक अम्ल के सोडियम लवण एवं ऐल्कोहॉल उत्पन्न करती है। चूँकि लंबी शृंखला वाले वसा अम्लों के लवणों को साबुन कहते हैं, इसलिए इस अभिक्रिया को साबुनीकरण कहते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लों के लवणों को खनिज अम्ल (H_2SO_4 अथवा HCl) के साथ विवेचित करके संगत कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त करते हैं।

$$R-C(=O)-ONa + HCl \longrightarrow R-C(=O)-OH + NaCl$$

(ii) *ऐल्कोहॉली अपघटन (Alcoholysis):* एस्टर ऐल्कोहॉलों के साथ, अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में, अभिक्रिया करके एक साम्य मिश्रण प्रदान करते हैं, जो अभिकारकों तथा नए

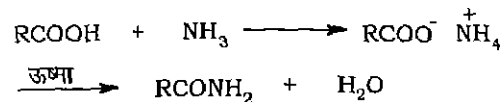
एस्टर एवं नए ऐल्कोहॉल से युक्त होता है। इस अभिक्रिया में, एस्टर के ऐल्कॉक्सी समूह का, ऐल्कोहॉल के ऐल्कॉक्सी समूह द्वारा नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन संपन्न होता है। इस अभिक्रिया को ट्रांसएस्टरीकरण (transesterification) कहते हैं।

$$R-C(=O)-OR' + R''OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R-C(=O)-OR'' + R'OH$$

एस्टर अमोनिया एवं ऐमीनों के साथ अभिकृत होकर ऐमाइड उत्पन्न करते हैं। एस्टर ग्रीन्यार अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया करके तृतीयक ऐल्कोहॉल प्रदान करते हैं। इस अभिक्रिया में, पहले एक कीटोन उत्पन्न होता है जो ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ पुनः अभिकृत होकर अभिक्रिया के अंत में एक तृतीयक ऐल्कोहॉल प्रदान करता है।

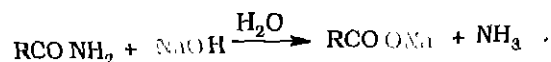
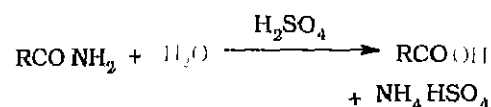
एस्टरों का उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण, ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों के उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण के अपेक्षा, एक कठिन अभिक्रिया है, जो उच्च ताप एवं दाब पर ही सम्पन्न होती है। जो उत्प्रेरक अधिकांश उपयोग में लाया जाता है, वह धातु ऑक्साइडों का एक मिश्रण होता है जिसको कॉपर क्रोमाइट कहते हैं जिसका लगभग संघटन $CuO.CuCr_2O_4$ होता है। इन सभी अभिक्रियाओं में एस्टर का ऐल्कॉक्सी भाग संगत ऐल्कोहॉल एक उपोत्पाद के रूप में प्रदान करता है।

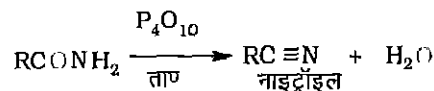
(iv) ऐमाइड (Amides)

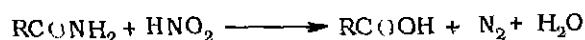
(क) विरचन (Preparation): सामान्यतः ऐसिल क्लोराइडों अथवा ऐन्हाइड्रॉइडों की अमोनिया अथवा ऐमीन के साथ अभिक्रिया द्वारा ऐमाइडों का विरचन किया जाता है। एस्टर का ऐमोनी-अपघटन (ammonolysis) भी कभी-कभी ऐमाइडों के विरचन में उपयोगी होता है। आप इन अभिक्रियाओं का इसी खंड में पहले ही अध्ययन कर चुके हैं। कार्बोक्सिलिक अम्ल अमोनिया अथवा ऐमीनों के साथ अभिक्रिया करके अमोनियम अथवा प्रतिस्थापित अमोनियम कार्बोक्सिलेट प्रदान करते हैं। कार्बोक्सिलेट आयन, नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन के अभिक्रियाओं के प्रति अल्प अभिक्रियाशीलता प्रदर्शित करता है। अतः प्रयोगशाला में ऐमाइडों के विरचन के लिए यह विधि उपयोगी नहीं होती है। यद्यपि, औद्योगिक स्तर पर ऐमाइडों के उत्पादन के लिए यह विधि लाभदायक होती है।

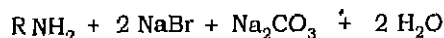
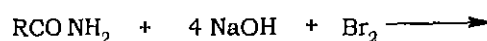
$$RCOOH + NH_3 \longrightarrow RCO\bar{O}\ \overset{+}{N}H_4 \xrightarrow{\text{ऊष्मा}} RCONH_2 + H_2O$$

(ख) अभिक्रियाएँ (Reactions): ऐमाइड अनुनाद के कारण, उभयधर्मी (amphoteric) होते हैं। ऐसिड व्युत्पन्नों में से इस वर्ग के यौगिक, नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में न्यूनतम अभिक्रियाशीलता प्रदर्शित करते हैं। यद्यपि ये यौगिक खनिज अम्लों के जलीय विलयन अथवा क्षारों के साथ कार्बोक्सिलिक अम्ल प्रदान करते हैं।

$$RCONH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} RCOOH + NH_4HSO_4$$

$$RCONH_2 + NaOH \xrightarrow{H_2O} RCOONa + NH_3$$

प्राथमिक ऐमाइड फ़ॉस्फ़ोरस पेंटॉक्साइड के साथ निर्जलीकृत होकर नाइट्रॉइल प्रदान करते हैं।

$$RCONH_2 \xrightarrow[\text{ताप}]{P_4O_{10}} \underset{\text{नाइट्रॉइल}}{RC\equiv N} + H_2O$$

प्राथमिक ऐमाइड नाइट्रस अम्ल (HNO_2) के साथ विवेचित करने पर कार्बोक्सिलिक अम्ल प्रदान करते हैं। इस अभिक्रिया में नाइट्रोजन परिमाणात्मक रूप में विलोपित हो जाती है। ऐमाइड को मात्रात्मक रूप से ज्ञात करने के लिए प्राप्त नाइट्रोजन के आयतन को मापा जा सकता है।

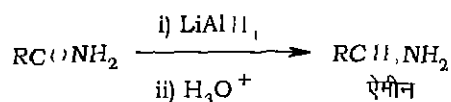
$$RCONH_2 + HNO_2 \longrightarrow RCOOH + N_2 + H_2O$$

जब प्राथमिक ऐमाइड को ब्रोमीन के साथ, क्षार की उपस्थिति में विवेचित करते हैं, तो एक ऐसा प्राथमिक ऐमीन प्राप्त होता है जिसमें ऐमाइड की तुलना में एक कार्बन परमाणु कम होता है।

$$RCONH_2 + 4\,NaOH + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{प्राथमिक ऐमीन}}{RNH_2} + 2\,NaBr + Na_2CO_3 + 2\,H_2O$$

इस अभिक्रिया में एक आण्विक पुनर्विन्यास संपन्न होता है, जिसमें ऐसिल कार्बन से ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह नाइट्रोजन पर स्थानांतरित हो जाते हैं। इस अभिक्रिया को **हाफमान ब्रोमामाइड (Hofmann bromamide) अभिक्रिया** कहते हैं। इस अभिक्रिया का उपयोग उच्च

सजातीय सदस्य को निम्न सजातीय सदस्य में परिवर्तित करने में होता है (अवरोही श्रेणी)।

ऐमाइड लीथियम ऐलूमिनियम हाइड्रॉइड द्वारा ऐमीन में अपचित हो जाते हैं।

$$RCONH_2 \xrightarrow[\text{ii) } H_3O^+]{\text{i) } LiAlH_4} RCH_2NH_2$$
ऐमीन

उदाहरण 14.8

[illegible] अभिक्रियाओं को लिखिए:

(क) बेंज़ोइक अम्ल से बेंजिल ऐमीन

(ख) p-नाइट्रोबेंजोइक अम्ल से p-नाइट्रोऐनिलीन

(ग) हेक्सोनॉइक अम्ल से हेक्सेननाइट्राइल

हल

पहले कार्बोक्सिलिक अम्ल को ऐमाइड में निम्न प्रकार से परिवर्तित कीजिए:

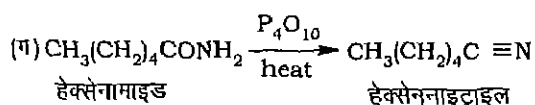
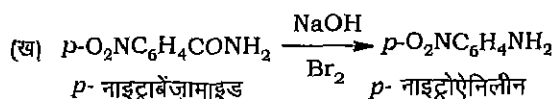
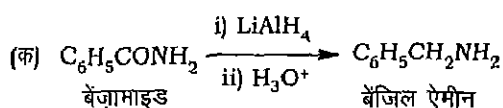
$$RCOOH \xrightarrow{SOCl_2} RCOCl \xrightarrow{NH_3} RCONH_2$$

तत्पश्चात् ऐमाइड को निम्न प्रकार से विवेचित कीजिए :

(क) $C_6H_5CONH_2 \xrightarrow[\text{ii) } H_3O^+]{\text{i) } LiAlH_4} C_6H_5CH_2NH_2$
बेंज़ामाइड — बेंजिल ऐमीन

(ख) $p\text{-}O_2NC_6H_4CONH_2 \xrightarrow[Br_2]{NaOH} p\text{-}O_2NC_6H_4NH_2$
p- नाइट्राबेंज़ामाइड — p- नाइट्रोऐनिलीन

(ग) $CH_3(CH_2)_4CONH_2 \xrightarrow[\text{heat}]{P_4O_{10}} CH_3(CH_2)_4C\equiv N$
हेक्सेनामाइड — हेक्सेननाइट्राइल

उदाहरण 14.9

हेप्ट-1-ईन से निम्न परिवर्तन आप कैसे करेंगे?

(क) हेप्टेनल (ख) हेक्सेनल

(ग) हेक्सेनोइक अम्ल (घ) हेप्टेनोइक अम्ल

हल

(क) $CH_3(CH_2)_4CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{ii) } H_2O_2/NaOH]{\text{i) } B_2H_6/\text{ईथर}}$
हेप्ट-1-ईन

$CH_3(CH_2)_4CH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{पी.सी.सी.} / CH_2Cl_2}$
हेप्टेन-1-ऑल

$CH_3(CH_2)_5CHO$
हेप्टेनल

(ख) $CH_3(CH_2)_4CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{ii) } Zn/H_2O]{\text{i) } O_3} CH_3(CH_2)_4CHO$
हेक्सेनल

$+ \quad HCHO$

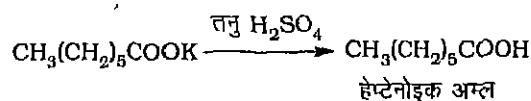
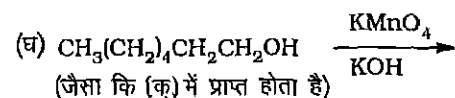
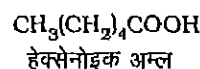
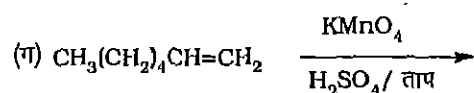
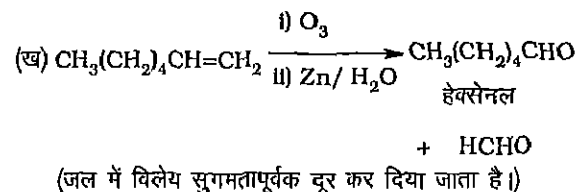
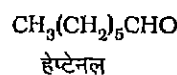
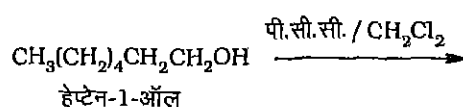
(जल में विलेय सुगमतापूर्वक दूर कर दिया जाता है।)

(ग) $CH_3(CH_2)_4CH{=}CH_2 \xrightarrow[H_2SO_4/\text{ताप}]{KMnO_4}$

$CH_3(CH_2)_4COOH$
हेक्सेनोइक अम्ल

(घ) $CH_3(CH_2)_4CH_2CH_2OH \xrightarrow[KOH]{KMnO_4}$
(जैसा कि (क) में प्राप्त होता है)

$CH_3(CH_2)_5COOK \xrightarrow{\text{तनु } H_2SO_4} CH_3(CH_2)_5COOH$
हेप्टेनोइक अम्ल

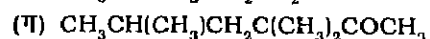
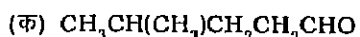
सारांश

ऐल्डिहाइड, कीटोन, कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा उनके अभिलक्षकीय व्युत्पन्न (ऐसिल हेलाइड, ऐसिड ऐनहाइड्रॉइड, एस्टर एवं ऐमाइड) कुछ महत्त्वपूर्ण कार्बनिक यौगिक हैं जिनमें कार्बनिल समूह उपस्थिति है। ये अत्याधिक ध्रुवीय अणु हैं। अतः ये हाइड्रोकार्बनों एवं तुलनीय आण्विक द्रव्यमानों वाले ईथरों के समान दुर्बल ध्रुवीय यौगिकों की तुलना में

अधिक ताप पर उबलते हैं। इनके निम्नक्रम के सदस्य जल में विलेय होते हैं क्योंकि ये जल के साथ हाइड्रोजन आबंध बना सकते हैं। उच्च क्रम के सदस्य जल में अविलेय हैं किंतु सामान्य कार्बनिक विलायकों में विलेय हैं। ऐल्डिहाइडों को प्राथमिक ऐल्कोहॉलों के विहाइड्रोजनीकरण या नियंत्रित ऑक्सीकरण और ऐसिल हेलाइडों के नियंत्रित अपचयन द्वारा विरचित किया जा सकता है। ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइडों को ऐसीटिक ऐनहाइड्रॉइड की उपस्थिति में मेथिल बेंजीनों के CrO_3 द्वारा ऑक्सीकरण या बेंजिलीडीन डाईक्लोराइडों के जल-अपघटन द्वारा विरचित किया जा सकता है। कीटोनों को द्वितीयक ऐल्कोहॉलों के ऑक्सीकरण और ऐल्काइनों के जलयोजन (hydration) से विरचित किया जाता है। ऐरोमैटिक कीटोनों को विरचित करने की एक अच्छी विधि ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों का ऐसिल क्लोराइडों या ऐनहाइड्रॉइडों द्वारा फ्रीडल-क्राफ्ट्स ऐसिलीकरण है। ऐल्डिहाइड एवं कीटोन दोनों ही ऐल्कीनों के ओजोनीकरण द्वारा विरचित किए जा सकते हैं। ऐल्डिहाइड एवं कीटोन HCN, $NaHSO_3$ ऐल्कोहॉलों (या डाईऑलों) अमोनिया व्युत्पन्नों और **ग्रीन्यार अभिकर्मकों** के समान अनेक नाभिकस्नेहियों (Nucleophiles) के साथ कार्बोनिल समूह पर नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ देते हैं। ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों में α-हाइड्रोजन अम्लीय होते हैं। अतः कम से कम एक α-हाइड्रोजन वाले ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों में NaOH जैसे क्षार की उपस्थिति में **ऐल्डोल संघनन** करके क्रमशः α-हाइड्रॉक्सी ऐल्डिहाइड एवं α-हाइड्रॉक्सी कीटोन बनते हैं। ऐसे ऐल्डिहाइड जिनमें α-हाइड्रोजन नहीं होता है, सांद्र क्षार की उपस्थिति में कैनिज़ारो अभिक्रिया करते हैं। $NaBH_4$, $LiAlH_4$ या उत्प्रेरित हाइड्रोजनीकरण से ऐल्डिहाइड एवं कीटोन अपचयित होकर ऐल्कोहॉल बनाते हैं। ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों का कार्बोनिल समूह **क्लीमेंसन अपचयन** या **वोल्फ किश्नर अपचयन** द्वारा मेथलीन समूह में अपचित हो जाता है। **टालेन अभिकर्मक** एवं **फेहलिंग विलयन** के समान मृदु ऑक्सीकारक अभिकर्मक ऐल्डिहाइडों को आसानी से कार्बोक्सिलिक अम्लों में आक्सीकृत कर देते हैं। इन ऑक्सीकरण अभिक्रियाओं का उपयोग ऐल्डिहाइडों एवं कीटोनों में भेद करने में किया जाता है। कार्बोक्सिलिक अम्ल, प्राथमिक ऐल्कोहलों, ऐल्डिहाइडों एवं ऐल्कीनों के ऑक्सीकरण, नाइट्राइलों के जल-अपघटन और कार्बनडाईऑक्साइड की ग्रीन्यार अभिकर्मकों से क्रिया द्वारा विरचित किये जाते हैं। ऐरोमेटिक कार्बोक्सिलिक अम्लों को भी पार्श्व श्रृंखला वाले ऐल्किल बेंजीन्स के ऑक्सीकरण से विरचित किया जा सकता है। यद्यपि कार्बोक्सिलिक अम्ल खनिज अम्लों की तुलना में बहुत दुर्बल होते हैं किंतु ऐल्कोहॉलों एवं अति सरल फीनॉलों से काफी अधिक अम्लीय होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लों को $LiAlH_4$ या इससे बेहतर इथर विलयन में डाइबोरेन द्वारा प्राथमिक ऐल्कोहॉलों में अपचित किया जा सकता है। अम्लों को उनके अभिलक्षकीय व्युत्पन्नों में रूपांतरित किया जा सकता है तथा इनका लाल फॉस्फोरस की उपस्थिति में Cl_2 या Br_2 के साथ α-हैलोजेनीकरण होता है (हेल-वोलार्ड जेलिंस्की अभिक्रिया)। कार्बोक्सिलिक अम्लों के अभिलक्षकीय व्युत्पन्नों की नाभिकस्नेहियों के साथ नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन क्रियाएँ होती हैं। नाभिकस्नेही ऐसिल प्रतिस्थापन में इनकी क्रियाशीलता ऐसिल हेलाइड्स > ऐसिड ऐनहाइड्रॉइड्स > एस्टरस > ऐमाइड्स के क्रम में घटती है। सभी कार्बोक्सिलिक अम्ल व्युत्पन्नों को उदासीन, अम्लीय अथवा क्षारीय परिस्थितियों में जल के साथ जल-अपघटन कर मूल कार्बोक्सिलिक अम्ल में, तथा $LiAlH_4$ द्वारा अपचित करवाकर प्राथमिक ऐल्कोहलों में (ऐमाइड्स को ऐमीनों में) रूपांतरित किया जा सकता है। प्राथमिक ऐमाइड्स को निर्जलीकरण उन्हें नाइट्राइल्स में तथा जलीय ब्रोमीन एवं क्षार की अभिक्रिया एवं पुनर्विन्यास द्वारा प्राथमिक ऐमीन में (हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया) परिवर्तित किया जा सकता है। मेथेनल, ऐथेनल, प्रोपेनोन, बैंजैल्डिहाइड, फॉर्मिक अम्ल, ऐसीटिक अम्ल, बेंजोइक अम्ल, 1,2- एवं 1,4-बेंजीन डाईकार्बोक्सिलिक अम्ल, बेंजॉयल क्लोराइड, ऐसीटिक ऐनहाइड्रॉइड आदि अनेक कार्बोनिल यौगिक उद्योगों के लिए महत्त्वपूर्ण हैं।

अभ्यास

14.1 निम्न यौगिकों के आई.यू.पी.ए.सी. (IUPAC) पद्धति में नाम लिखिए :

(क) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CHO$ (ख) $CH_3CH=CHCHO$

(ग) $CH_3CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2COCH_3$ (घ) $OHCC_6H_4CHO$-*p*

(च) $CH_3CH_2COCH(C_2H_5)CH_2CH_2Cl$
(छ) $CH_3COCH_2COCH_3$
(ज) $(CH_3)_3CCH_2COOH$
(झ) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)COCl$
(ट) $[(CH_3)_2CHCH_2CO]_2O$
(ठ) $C_6H_5CH_2CH_2COOCH(CH_3)_2$
(ड) m-$BrC_6H_4CH_2COOCH_2CH_2CH_3$
(ढ) $CH_3OOCCH_2CH_2COOCH_3$
(त) $CH_3CH(CH_3)CONH_2$
(थ) $CH_3CH(Br)CH_2CONHCH_3$

14.2 निम्न यौगिकों की संरचना बनाइए :

(क) 3-मेथिल ब्यूटेनल
(ख) *p*-मेथिल बेंजैल्डिहाइड
(ग) 4-क्लोरो पेंटेन-2-ओन
(घ) *p,p'*-डाईहाइड्रॉक्सी बेंजोफीनोन
(च) *p*-नाइट्रोप्रोपिओफीनोन
(छ) 4-मेथिल पेंट-3-ईन-2-ओन
(ज) 3-ब्रोमो-4-फेनिल पेंटेनोइक अम्ल
(झ) हेक्स-2-ईन-4-आइनोइक अम्ल
(ट) 2,4-डाई मेथिल पेंटेनोइल क्लोराइड
(ठ) फॉर्मिक ऐसीटिक ऐनहाइड्रॉइड
(ड) मेथिल-1-मेथिल साइक्लोहेक्सेनकार्बोक्सिलेट
(ढ) *N*-एथिल-*N*-मेथिल बेन्जामाइड
(त) *N*,2-डाईमेथिल प्रोपेनामाइड

14.3 निम्न में से कौन से यौगिकों के एल्डॉल संघनन होगा, किनमें कैनीजारो अभिक्रिया होगी और किनमें उपरोक्त में से कोई क्रिया नहीं होगी? एल्डॉल संघनन तथा कैनीजारो अभिक्रिया में संभावित उत्पादों की संरचना लिखिए।

(क) मेथैनल (ख) 2-मेथिल पेंटेनल (ग) बेंजैल्डिहाइड (घ) बेंजोफिनोन (च) साइक्लोहेक्सेनोन (छ)1-फेनिल प्रोपेनोन (ज) फेनिल ऐसीटेल्डिहाइड (झ) ब्यूटेन-1-ऑल (ट) 2,2-डाइमेथिल ब्यूटेनल

14.4 ऐसीटेल्डिहाइड को निम्न यौगिकों में कैसे परिवर्तित करेंगे?

(क) ब्यूटेन-2-ओन (ख) ब्यूटेन-1,3-डाईऑल (ग) ब्यूट-2-ईनल (घ) ब्यूटेन-1-ऑल (च) ब्यूटेनोइक अम्ल (छ) ब्यूट-2-इनोइक अम्ल

14.5 प्रोपेनल एवं ब्यूटेनल के एल्डॉल संघनन उत्पादों में से चार संभावित उत्पादों के नाम एवं संरचना सूत्र लिखिए। प्रत्येक में बताइए कि कौन सा ऐल्डिहाइड नाभिकस्नेही और कौन सा इलेक्ट्रॉनस्नेही होगा?

14.6 एक कार्बनिक यौगिक जिसका अणुसूत्र $C_9H_{10}O$ है 2,4-DNP व्युत्पन्न बनाता है, टॉलेन अभिकर्मक को अपचित करता है तथा कैनीजारों अभिक्रिया देता है। प्रबल ऑक्सीकरण पर वह 1,2-बेंजीन डाईकार्बोक्सिलिक अम्ल बनाता है। यौगिक को पहचानिए।

14.7 एक कार्बनिक यौगिक (क) (आणुविक सूत्र $C_8H_{16}O_2$) तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ जल-अपघटन के उपरांत एक कार्बोक्सिलिक अम्ल (ख) एवं एक ऐल्कोहॉल (ग) प्रदान करता है। (ग) को क्रोमिक अम्ल के साथ ऑक्सीकृत करने पर (ख) उत्पन्न होता है। (क) की सभी संभव संरचनाएँ लिखिए तथा उनके आई.यू.पी.ए.सी. नाम दीजिए। अभिक्रियाओं में प्रयुक्त होने वाले सभी रसायनिक समीकरणों को लिखिए।

14.8 *N,N*-डाइएथिल-*m*-टॉलू ऐमाइड अनेक कीट प्रतिकर्षी पदार्थों का सक्रिय घटक होता है। आप इस यौगिक को *m*-ब्रोमोटॉलूईन से कैसे विरचित करेंगे?

14.9 निम्न यौगिकों को दिए गए गुणधर्मों के बढ़ते हुए क्रम में व्यवस्थित कीजिए:

(क) ऐसीटेल्डिहाइड, ऐसीटोन, डाई–तृतीयक ब्यूटिल कीटोन, मेथिल तृतीयक ब्यूटिल कीटोन (HCN के प्रति अभिक्रियाशीलता)

(ख) $CH_3CH_2CH(Br)COOH$, $CH_3CH(Br)CH_2COOH$, $(CH_3)_2CHCOOH$, $CH_3CH_2CH_2COOH$ (अम्लता के क्रम में)

(ग) बेंज़ोइक अम्ल, 4-नाइट्रोबेंजोइक अम्ल, 3,4-डाइनाइट्रोबेंजोइक अम्ल, 4-मेथॉक्सीबेंजोइक अम्ल (अम्लता के क्रम में)

(घ) CH_3COCl, CH_3CONH_2, CH_3COOCH_3, $(CH_3CO)_2O$ (जल-अपघटन)

14.10 निम्न यौगिक युगलों में विभेद करने के लिए सरल रासायनिक परीक्षणों को दीजिए।

(क) प्रोपेनल एवं प्रोपेनोन (ख) फ़ीनॉल एवं बेंजोइक अम्ल
(ग) बेंज़ामाइड एवं p-ऐमीनोबेंज़ोइक अम्ल (घ) एथेनल एवं प्रोपेनल
(च) मेथिल ऐसीटेट एवं ऐथिल ऐसीटेट (छ) बेंज़ोइक अम्ल एवं एथिल बेंजोएट
(ज) प्रोपेनल एवं डाइएथिल ईथर (झ) प्रोपेनॉयल क्लोराइड एवं प्रोपेनॉइक अम्ल।

(संकेतः गर्म क्षारीय माध्यम में आयडोफॉर्म परीक्षण किया जाता है)

14.11 बेंज़ीन से निम्न यौगिकों का विरचन आप किस प्रकार से करेंगे? आप कोई भी अकार्बनिक अभिकर्मक एवं कोई भी कार्बनिक अभिकर्मक, जिसमें एक से अधिक कार्बन न हों का उपयोग कर सकते हैं।

(क) मेथिल बेंज़ोएट (ख) m-नाइट्रोबेंज़ोइक अम्ल (ग) p-नाइट्रोबेंज़ोइक अम्ल (घ) फेनिल ऐसीटिक अम्ल (च) p-नाइट्रोबेंजल्डिहाइड

14.12 आप निम्न रूपांतरणों को अधिकतम दो पदों में किस प्रकार से संपन्न करेंगे?

(क) प्रोपेनोन से प्रोपीन
(ख) प्रोपेनल से ब्यूटेनोन
(ग) एथेनॉल से 3-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनल
(घ) बेंजैल्डिहाइड से बेंज़ोफ़ीनोन
(च) बेंजैल्डिहाइड से 3-फ़ेनिल प्रोपेन-1-ऑल
(छ) बेंज़ैल्डिहाइड से α-हाइड्रॉक्सी फ़ेनिल ऐसीटिक अम्ल
(ज) बेंजैल्डिहाइड से बेंज़ोइक अम्ल
(झ) प्रोपेनॉयल क्लोराइड से डाइप्रोपिल ऐमीन
(ट) प्रोपेनॉइक अम्ल से प्रोपीनॉइक अम्ल
(ठ) बेंज़ीन से m-नाइट्रोऐसीटोफ़ीनोन
(ड) ब्रोमोबेंज़ीन से 1-फ़ेनिलएथेनॉल
(ढ) बेंजॉयल क्लोराइड से बेंज़ोनाइट्राइल
(त) बेंज़ोइक अम्ल से m-नाइट्रोबेंजिल ऐल्कोहॉल

14.13 निम्न का वर्णन करोः

(क) ऐसीटिलीकरण (ख) ट्रॉन्सएस्टरीकरण
(ग) क्रॉस ऐल्डोल संघनन (घ) साबुनीकरण
(च) केनीज़ारो अभिक्रिया (छ) विकार्बोक्सिलीकरण
(ज) हॉफमान ब्रोमामाइड अभिक्रिया

14.14 निम्न अभिक्रियाओं में कार्बनिक उत्पादों का पुर्वानुमेय (भविष्यवाणी) कीजिएः

(क) $C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{KOH, ताप}]{KMnO_4}$ (ख) o-$C_6H_4(COOCH_3)(COOH) \xrightarrow[\text{ताप}]{SOCl_2}$

(ग) $C_6H_5CHO \xrightarrow{H_2NCONHNH_2}$ (घ) $HCOOCH_3 \xrightarrow[\text{ii) } H_3O^+]{\text{i) } CH_3CH_2MgBr\text{ / ईथर}}$

(च) 4-ऑक्सोसाइक्लोहेक्सेन-CHO (O=, CHO) $\xrightarrow{[Ag(NH_3)_2]^+}$ (छ) o-$C_6H_4(CHO)(COOH) \xrightarrow{NaCN/\ HCl}$

(ज) $C_6H_5CHO + CH_3CH_2CHO \xrightarrow{\text{तनु NaOH}}$

(झ) $CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[\text{ii) } H^+]{\text{i) } NaBH_4}$

(ट) $C_6H_5CON(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{ii) } H_3O^+]{\text{i) } LiAlH_4/\text{ईथर}}$

14.15 निम्न अभिक्रियाओं में (A)-(F) तक के यौगिकों को पहचानिए:

(क) (साइक्लोहेक्सेन वलय)$=CHC_6H_5 \xrightarrow[\text{ii) } Zn/H_2O]{\text{i) } O_3}$ (A) + (B)

(ख) (E) $\xrightarrow{\text{i) } LiAlH_4/\text{ ईथर}}$ (F) + (G)

(A) + (B) $\xrightarrow[\text{जलीय एथेनॉल}]{\text{तनु NaOH}}$ (C) + H_2O

(F) $\xrightarrow{\text{पी.सी.सी.}}$ (H)

(C) $\xrightarrow[\text{ii) } Zn/H_2O]{\text{i) } O_3}$ (D) + (A)

(H) $\xrightarrow{\text{KOH (सांद्र)}}$ (I) + ((F)

(D) $\xrightarrow{H_2/Pt}$ (साइक्लोहेक्सेन-1,2-डाइऑल: वलय पर दो OH)

(I) $\xrightarrow{(J)}$ $(C_6H_5CO)O$

(G) $\xrightarrow[\text{NaOH}]{(J)}$ $C_6H_5COOC_6H_5$

14.16 निम्न के सत्य प्रतीयमान कारण दीजिए:

(क) साइक्लोहेक्सेनोन अच्छी लाब्धि में सायनोहाइड्रीन प्रदान करता है परंतु 2,2,6-ट्राइमेथिल साइक्लोहेक्सेनोन ऐसा नहीं करता है।

(ख) सेमीकार्बाजिड में दो $-NH_2$ समूह होते हैं, परंतु केवल एक $-NH_2$ समूह ही सेमीकार्बाजोन विरचन में प्रयुक्त होता है।

(ग) कार्बोक्सिलिक अम्ल एवं ऐल्कोहॉल से, अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में एस्टर विरचन के समय, जल अथवा एस्टर को, जैसे ही निर्मित होता है उसको हटा दिया जाना चाहिए।

एकक 15

नाइट्रोजन युक्त अभिलक्षकीय समूह वाले कार्बनिक यौगिक
(ORGANIC COMPOUNDS WITH FUNCTIONAL GROUPS CONTAINING NITROGEN)

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप :

- नाइट्रो समूह का दूसरे समूहों में रूपांतरण तथा ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह से यह जिस प्रकार बंधित होता है, उसकी क्रियाशीलता पर प्रभाव के बारे में जान पाएँगे।
- ऐमीनों की क्षारकीय प्रकृति की उनकी संरचना के संदर्भ में व्याख्या कर पाएँगे।
- ऐमीनों समूह नाइट्रोजन पर उपस्थित असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म तथा हाइड्रोजन, ऐमीनों समूह की अभिक्रियाएँ दर्शाता है यह जान पाएँगे।
- कार्बनिक सायनाइडों तथा आइसोसायनाइडों की कई उपयोगी अभिक्रियाएँ की जा सकती हैं, यह समझ पाएँगे।
- ऐरिल डाइऐज़ोनियम लवणों की कार्बनिक संश्लेषण में तथा ऐज़ो रंजकों के विरचन में उपयोगिता के महत्त्व को समझ पाएँगे।
- नाइट्रोजन युक्त अभिलक्षकीय समूह के यौगिकों के औद्योगिक महत्त्व को समझ पाएँगे।

"ऐमीनों का मुख्य व्यावसायिक उपयोग रंजकों, संश्लिष्ट रेशों और औषधियों के संश्लेषण में मध्यवर्ती के रूप में होता है।"

नाइट्रोजन युक्त अभिलक्षकीय समूह कई प्रकार के प्रकृति में उपलब्ध तथा संश्लेषित कार्बनिक यौगिकों में उपस्थित होते हैं। इन अभिलक्षकीय समूहों के कारण इन यौगिकों के अणु विशिष्ट भौतिक रासायनिक गुण प्रदर्शित करते हैं। इन्हीं के कारण ये यौगिक अभिलाक्षणिक रासायनिक अभिक्रियाशीलता दर्शाते हैं तथा कई औषधियों, कृषि-रसायनों, रंजकों तथा जीवन से संबंधित अणुओं के विरचन के लिए उपयोगी होते हैं। ऐसे कई अभिलक्षकीय समूह हैं जिनमें एक अथवा अधिक नाइट्रोजन परमाणु होते हैं। इन अभिलक्षकीय समूहों पर आधारित कार्बनिक यौगिकों के कुछ वर्ग हैं : नाइट्रो यौगिक, ऐमीन, सायनाइड, आइसोसायनाइड तथा डाइऐज़ो यौगिक। अब हम ऐसे कुछ कार्बनिक यौगिकों पर विचार करेंगे जिनमें ये अभिलक्षकीय समूह उपस्थित हैं।

15.1 नाइट्रो यौगिक (Nitro Compounds)

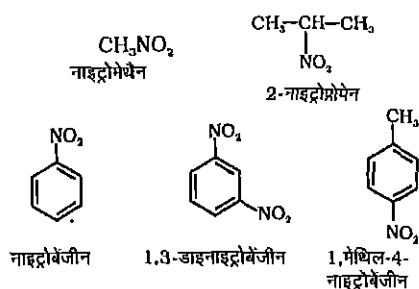
कार्बनिक नाइट्रो यौगिकों में नाइट्रो (NO_2) अभिलक्षकीय समूह उपस्थित होता है। सुगमतापूर्वक उपलब्धता, अन्य क्रियात्मक समूहों में परिवर्तन तथा अणु की क्रियाशीलता पर नाइट्रो समूह के प्रभाव के कारण कार्बनिक संश्लेषण में इन यौगिकों का अत्यधिक महत्त्व है।

15.1.1 नामपद्धति (Nomenclature)

नाइट्रो यौगिकों का नाम जनक यौगिक के नाम में नाइट्रो पूर्वलग्न लगा कर प्राप्त किया जाता है। पूर्वलग्न में नाइट्रो समूहों की संख्या तथा उनकी स्थिति भी दर्शाई जाती है, जैसा कि निम्नलिखित उदाहरणों में दिया गया है :

CH_3NO_2
नाइट्रोमेथेन

$CH_3-CH(NO_2)-CH_3$
2-नाइट्रोप्रोपेन

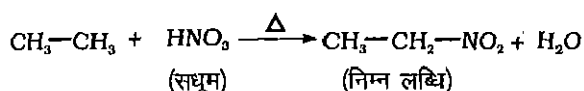
नाइट्रोबेंजीन 1,3-डाइनाइट्रोबेंजीन 1,मेथिल-4-नाइट्रोबेंजीन

15.1.2 विरचन की विधियाँ

ऐरोमैटिक तथा ऐलिफ़ैटिक नाइट्रो यौगिकों के विरचन की विधियाँ काफी भिन्न हैं।

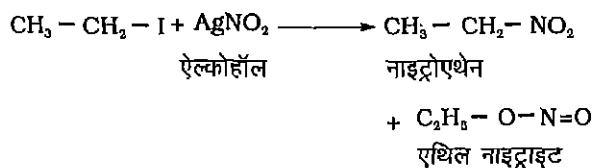
1. ऐलिफ़ैटिक नाइट्रो यौगिक

ऐलिफ़ैटिक नाइट्रो यौगिकों के विरचन की दो विधियाँ हैं:

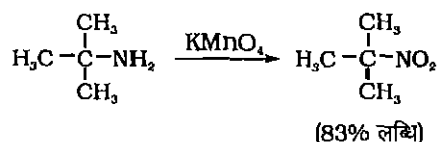
(i) ऐल्केनों का वाष्प प्रावस्था में नाईट्रोकरण: हाइड्रोकार्बन सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ 693–793 K पर गरम करने पर नाइट्रोऐल्केनों में परिवर्तित हो जाते हैं।

$$CH_3-CH_3 + \underset{\text{(सधूम)}}{HNO_3} \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{(निम्न लब्धि)}}{CH_3-CH_2-NO_2} + H_2O$$

संतृप्त ऐलिफ़ैटिक हाइड्रोकार्बनों का नाइट्रीकरण व्यापारिक दृष्टि से निम्न नाइट्रोऐल्केनों के वृहद् स्तर पर उत्पादन के लिए महत्त्वपूर्ण है परंतु प्रयोगशाला विरचन के लिए यह उपयुक्त नहीं है।

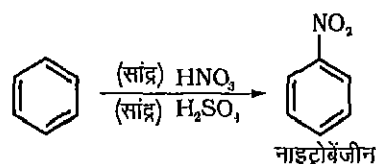
(ii) ऐल्किल हैलाइडों की ऐल्कोहॉली $AgNO_2$ के साथ अभिक्रिया: आयोडोऐल्केनों की ऐल्कोहॉली $AgNO_2$ के साथ अभिक्रिया करने पर इनका नाइट्रोऐल्केनों में परिवर्तन हो जाता है और साथ में ऐल्किल नाइट्राइट की भी कुछ मात्रा बनती है।

$$CH_3-CH_2-I + \underset{\text{ऐल्कोहॉल}}{AgNO_2} \longrightarrow \underset{\text{नाइट्रोएथेन}}{CH_3-CH_2-NO_2} + \underset{\text{एथिल नाइट्राइट}}{C_2H_5-O-N=O}$$

(iii) तृतीयक-ऐल्किल ऐमीनों का $KMnO_4$ द्वारा ऑक्सीकरण: यह विधि केवल उन प्राथमिक ऐमीनों के लिए सफल होती है जिनमें NH_2 समूह तृतीयक कार्बन से बंधित हो।

$$H_3C-C(CH_3)_2-NH_2 \xrightarrow{KMnO_4} H_3C-C(CH_3)_2-NO_2$$

(83% लब्धि)

2. ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिक

ऐरोमैटिक यौगिकों के सीधे नाइट्रोकरण के लिए नाइट्रोकारक अभिकर्मक का चयन ऐरोमैटिक यौगिक की अभिक्रियाशीलता पर निर्भर करता है। नाइट्रोकरण सांद्र नाइट्रिक अम्ल तथा सल्फ़्यूरिक अम्ल के मिश्रण (कक्षा XI, एकक 15) द्वारा संपन्न *किया जाता है जो नाइट्रोनियम आयन का स्रोत* होता है।

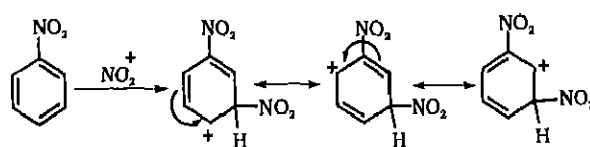
$$C_6H_6 \xrightarrow[\text{(सांद्र) } H_2SO_4]{\text{(सांद्र) } HNO_3} C_6H_5NO_2$$

नाइट्रोबेंजीन

इलेक्ट्रॉन दाता प्रतिस्थापी समूह, जैसे – CH_3-OCH_3, -OH, -NH_2 आदि वलय को सक्रियित करते हैं तथा कार्बोधनायन को स्थायी बनाते हैं जबकि इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह, जैसे– -NO_2, -CN, -SO_3H, -X वलय को निष्क्रियित करते हैं तथा कार्बोधनायन को अस्थायी बनाते हैं।

उदाहरण 15.1

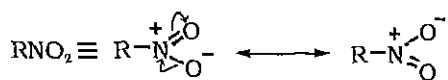
नाइट्रोबेंजीन पर मेटा आक्रमण के फलस्वरूप निर्मित मध्यवर्ती कार्बोधनायन की तीन विहित (canonical) संरचनाएँ लिखिए।

हल

NO_2^+ ; NO_2, H, NO_2

यह नाइट्रोकारक मिश्रण निष्क्रियक ऐरोमैटिक यौगिकों, जैसे नाइट्रोबेंजीन का भी पश्चवाहीत परिस्थितियों में नाइट्रोकरण कर देता है। जिससे मेटा-नाइट्रोबेंजीन प्राप्त होती है। सक्रियित ऐरोमैटिक निकायों, जैसे, फ़ीनॉल तथा उनके ईथर व्युत्पन्नों का नाइट्रोकरण मृदु अवस्थाओं में किया जा सकता है।

15.1.3 इलेक्ट्रॉनिक संरचना तथा गुणधर्म

नाइट्रो समूह की सामान्य संरचना, जैसी कि नीचे दिखाई गई हैं, दो तुल्य उभयाविष्ट आयनिक, ध्रुवीय संरचनाओं की अनुनाद संकर होती है।

$$RNO_2 \equiv R-\overset{+}{N}\overset{O}{\underset{O^-}{}} \longleftrightarrow R-\overset{+}{N}\overset{O^-}{\underset{O}{}}$$

संकर संरचना में धनावेशित नाइट्रोजन तथा दो तुल्य ऋणावेशित ऑक्सीजन हैं।

उपर्युक्त संरचना के कारण नाईट्रो समूह निम्नलिखित भौतिक गुणधर्म दर्शाता है।

दो N-O आबंधों की लंबाई समान (नाइट्रोमेथेन में 121 pm) होती है जो N-O एकल आबंध (114 pm) तथा N=O द्वि-आबंध (146 pm) के मध्य हैं।

सरल कार्बनिक यौगिकों में नाइट्रो यौगिकों का द्विध्रुव आघूर्ण उच्च होता है : ध्रुवता के कारण इनके क्वथनांक तुल्य आण्विक द्रव्यमान वाले यौगिकों के क्वथनांकों के उपेक्षाकृत काफी उच्च होते हैं। निम्नतर सदस्य द्रव होते हैं जबकि उच्चतर सदस्य ठोस होते हैं जो अधिकांश कार्बनिक विलायकों में विलेय होते हैं। केवल निम्नतर द्रव सदस्य ही जल में कुछ अंश तक विलेय होते हैं।

यौगिक	क्वथनांक/K	द्विध्रुव आघूर्ण/D
नाइट्रोमेथेन	374	3.46
मेथैन	110	-
नाइट्रोबेंजीन	484	4.21
बेंजीन	353.1	-

नाइट्रो समूह के नाइट्रोजन पर नियमनिष्ठ (फॉर्मल) धनावेश की उपस्थिति इसको प्रबल इलेक्ट्रॉन-अपनयक समूह बनाती है तथा यह समीप के इलेक्ट्रॉनों को प्रबल रूप से आकर्षित करता है जिसके कारण अणु के भौतिक-रासायनिक गुणधर्म प्रभावित होते हैं। फ़ीनॉलों में नाइट्रो समूह की उपस्थिति इनकी अम्लता में वृद्धि करती है तथा ऐरोमैटिक यौगिकों में उपस्थित होने पर वे उनकी इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन के प्रति अभिक्रियाशीलता कम करते हैं (एकक 13)।

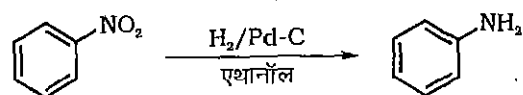
15.1.4 नाइट्रो यौगिकों की अभिक्रियाएँ

ऐरोमैटिक तथा ऐलिफैटिक नाइट्रो यौगिकों में नाइट्रो समूह समान अभिक्रियाएँ देता है परंतु यह बंधित ऐरिल अथवा ऐल्किल समूह की अभिक्रियाशीलता को भिन्न प्रकार से प्रभावित करता है जो संश्लेषण में अत्यधिक महत्त्वपूर्ण है।

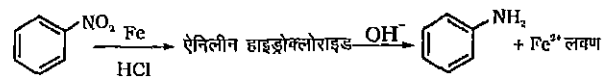
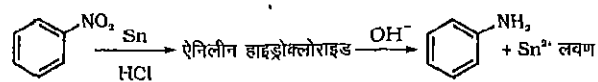
1. अपचयन (Reduction)

नाइट्रो यौगिकों को विभिन्न अवस्थाओं में प्राथमिक ऐमीनों में अपचित किया जा सकता है।

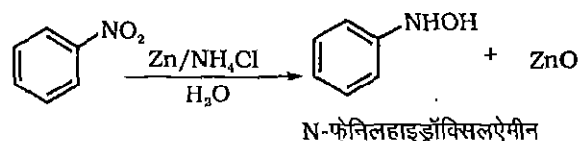
(क) *उत्प्रेरकी अपचयन:* नाइट्रो समूह उत्प्रेरकी अपचयन द्वारा Pd/C उत्प्रेरक की उपस्थिति में सुगमतापूर्वक एथानॉल में हाइड्रोजनीकृत हो जाता है।

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[\text{एथानॉल}]{H_2/Pd\text{-}C} C_6H_5NH_2$$

(ख) *अम्लीय विलयन में धातु द्वारा अपचयन:* इस विधि में नाइट्रो समूह का ऐमीनो समूह में अपचयन करने के लिए धातु (Fe, Sn तथा Zn) तथा HCl का उपयोग किया जाता है।

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[HCl]{Sn} \text{ऐनिलीन हाइड्रोक्लोराइड} \xrightarrow{OH^-} C_6H_5NH_2 + Sn^{2+}\ \text{लवण}$$

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[HCl]{Fe} \text{ऐनिलीन हाइड्रोक्लोराइड} \xrightarrow{OH^-} C_6H_5NH_2 + Fe^{2+}\ \text{लवण}$$

(ग) *उदासीन माध्यम में अपचयन:* जिंक धूलि तथा अमोनियम क्लोराइड नाइट्रोबेंजीन को संगत हाइड्रोक्सिलऐमीन में परिवर्तित कर देते हैं।

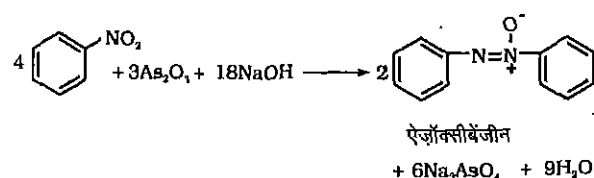
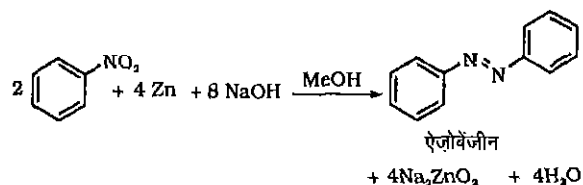
$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[H_2O]{Zn/NH_4Cl} C_6H_5NHOH + ZnO$$

N-फ़ेनिलहाइड्रॉक्सिलऐमीन

(घ) *क्षारीय माध्यम में अपचयन:* अपचायक की प्रकृति के आधार पर नाइट्रोबेंजीन विभिन्न उत्पाद देता है, जैसा कि नीचे दर्शाया गया है।

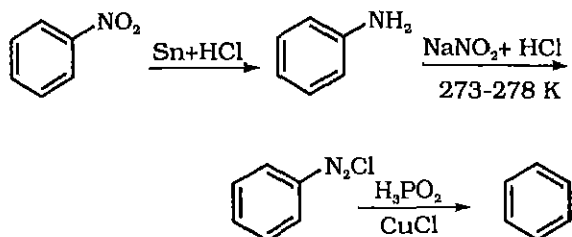
$$2\,C_6H_5NO_2 + 4\,Zn + 8\,NaOH \xrightarrow{MeOH} C_6H_5-N=N-C_6H_5 + 4Na_2ZnO_2 + 4H_2O$$

ऐज़ोबेंजीन

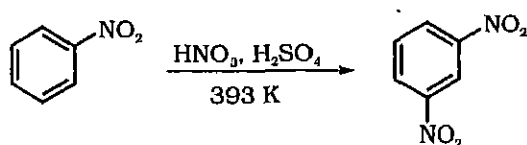
$$4\,C_6H_5NO_2 + 3As_2O_3 + 18NaOH \longrightarrow 2\,C_6H_5-N=\overset{+}{N}(O^-)-C_6H_5 + 6Na_3AsO_4 + 9H_2O$$

ऐज़ॉक्सीबेंजीन

2. नाइट्रो समूह का अपचायक निष्कासन

ऐरोमैटिक वलय से नाइट्रो समूह का अपचायक निष्कासन संभव है। नाइट्रो समूह को ऐमीन में अपचित करने के पश्चात् क्रमशः HNO_2 द्वारा डाइऐज़ोटीकरण तथा सोडियम बोरोहाइड्राइड अथवा हाइपोफ़ॉस्फ़ोरस अम्ल / Cu^+ मिश्रण के उपयोग द्वारा, डाइऐज़ोनियम समूह का निष्कासन किया जाता है।

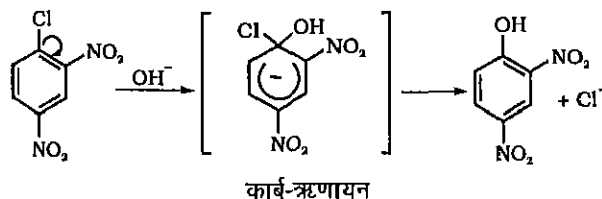
$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Sn+HCl} C_6H_5NH_2 \xrightarrow[273\text{-}278\ K]{NaNO_2 + HCl} C_6H_5N_2Cl \xrightarrow[CuCl]{H_3PO_2} C_6H_6$$

3. इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन

नाइट्रो समूह बेंजीन वलय को इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन के प्रति प्रबल रूप से निष्क्रियित करता है। केवल नाइट्रिक अम्ल तथा सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करने जैसी प्रबल परिस्थितियों में ही नाइट्रोबेंजीन, मेटा-डाइनाइट्रोबेंजीन में परिवर्तित होती है।

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[393\ K]{HNO_3,\ H_2SO_4} m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2$$

4. अन्य क्रियात्मक समूहों की अभिक्रियाओं पर प्रभाव

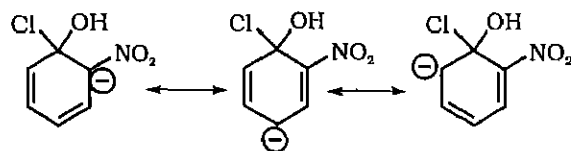
नाइट्रो समूह की उपस्थिति से अपेक्षाकृत निष्क्रिय ऐरोमैटिक हैलाइडों का भी नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन आसान हो जाता हैं क्योंकि नाइट्रो समूह नीचे दिखाए ढंग अनुसार मध्यवर्ती कार्ब-ऋणायन का स्थायित्व बढ़ाता है।

$$\text{Cl-2,4-dinitrobenzene} \xrightarrow{OH^-} [\text{Cl, OH, } NO_2,\ NO_2 \text{ carbanion}] \longrightarrow \text{OH-2,4-dinitrobenzene} + Cl^-$$

कार्ब-ऋणायन

उदाहरण 15.2

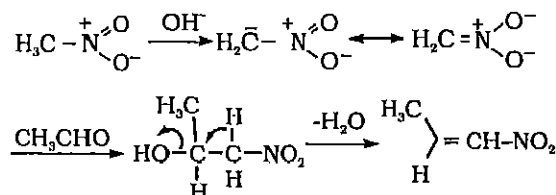
ऑर्थो-क्लोरोनाइट्रोबेंजीन पर हाइड्रॉक्साइड आयन के आक्रमण के फलस्वरुप निर्मित मध्यवर्ती की तीन विहित संरचनाएँ लिखिए।

हल

(Cl, OH, NO_2 युक्त मध्यवर्ती की तीन अनुनादी संरचनाएँ, ऋणावेश क्रमशः ऑर्थो, पैरा तथा ऑर्थो स्थिति पर)

5. ऐल्फ़ा-हाइड्रोजन परमाणु की अम्लता

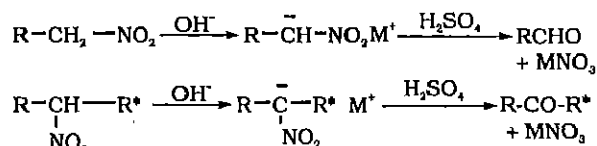
ऐलिफ़ैटिक नाइट्रो यौगिकों में नाइट्रो समूह की इलेक्ट्रॉन-अपनयक प्रकृति के कारण ऐल्फ़ा-हाइड्रोजन परमाणु की प्रकृति अम्लीय हो जाती है। इस प्रकार उत्पन्न नाभिकस्नेही ऋणायन इलेक्ट्रॉनस्नेही अणुओं जैसे ऐसीटैल्डिहाइड के साथ अभिक्रिया कर ऐल्डॉल संघनन उत्पाद देता है जो निर्जलीकरण करने पर असंतृप्त नाइट्रो यौगिक बनाता है।

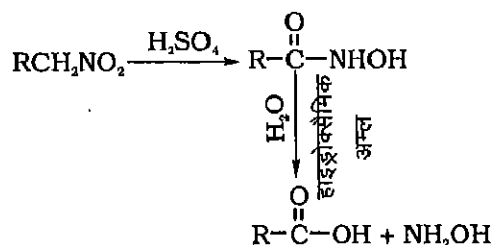
$$H_3C-\overset{+}{N}(=O)O^- \xrightarrow{OH^-} H_2\bar{C}-\overset{+}{N}(=O)O^- \longleftrightarrow H_2C=\overset{+}{N}(O^-)O^-$$

$$\xrightarrow{CH_3CHO} HO-CH(CH_3)-CH_2-NO_2 \xrightarrow{-H_2O} H_3C-CH=CH-NO_2$$

6. ऐलिफ़ैटिक नाइट्रो यौगिकों का जल-अपघटन

(क) प्राथमिक अथवा द्वितीयक ऐलिफ़ैटिक नाइट्रो यौगिकों का उनके कार्ब-ऋणायन लवणों को सल्फ़्यूरिक अम्ल द्वारा अभिकृत कर क्रमशः ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन में परिवर्तिन किया जा सकता है।

$$R-CH_2-NO_2 \xrightarrow{OH^-} R-\bar{C}H-NO_2M^+ \xrightarrow{H_2SO_4} RCHO + MNO_3$$

$$R-CH(NO_2)-R^* \xrightarrow{OH^-} R-\bar{C}(NO_2)-R^*\ M^+ \xrightarrow{H_2SO_4} R\text{-}CO\text{-}R^* + MNO_3$$

(ख) जब प्राथमिक नाइट्रो यौगिकों को लवण में परिवर्तित किए बिना H_2SO_4 से अभिक्रिया कराई जाती है तो कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं :

$$RCH_2NO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHOH \xrightarrow[\text{हाइड्रॉक्सैमिक अम्ल}]{H_2O} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + NH_2OH$$

15.2 ऐमीन (Amines)

ऐमीन वे कार्बनिक यौगिक हैं जिनको संरचनात्मक रुप से अमोनिया के एक, दो अथवा तीनों हाइड्रोजन परमाणुओं को ऐल्किल अथवा ऐरिल समूहों द्वारा विस्थापित कर प्राप्त किया जा सकता है। अतः ऐमीनों में $-NH_2$, -NH- तथा >N अभिलक्षकीय समूह होते हैं।

15.2.1 वर्गीकरण (Classification)

ऐमीन, जिनमें नाइट्रोजन के साथ दो हाइड्रोजन परमाणु बंधित होते हैं, प्राथमिक ऐमीन कहलाते हैं जबकि वे ऐमीन जिनमें नाइट्रोजन के साथ केवल एक हाइड्रोजन परमाणु बंधित होता है, द्वितीयक ऐमीन कहलाते हैं। तृतीयक ऐमीन में नाइट्रोजन पर कोई भी हाइड्रोजन परमाणु नहीं होता तथा यह तीन ऐल्किल तथा/अथवा ऐरिल समूहों के साथ बंधित होता है।

$(Ar/R)-NH_2$ प्राथमिक ऐमीन $(Ar/R)_2-NH$ द्वितीयक ऐमीन $(Ar/R)_3-N$ तृतीयक ऐमीन

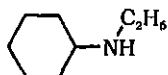
उदाहरण 15.3

ऐमीनों का वर्गीकरण ऐल्कोहॉलों से किस प्रकार भिन्न है?

हल

ऐल्कोहॉलों में संबंधित ऐमीनों के वर्गों के अनुरूप, हाइड्रोजन परमाणु उतनी ही संख्या में -OH समूह से अगले कार्बन के साथ बंधित होते हैं। प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉल में क्रमशः RCH_2OH, R_2CHOH तथा R_3COH हैं।

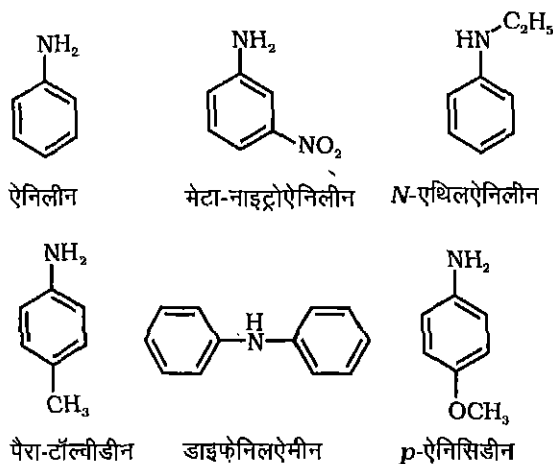
15.2.2 नामपद्धति (Nomenclature)

सामान्य नामः ऐलिफ़ैटिक ऐमीनों के नाम प्राप्त करने के लिए संबंधित ऐल्किल समूह के नाम के साथ अनुलग्न-ऐमीन लगाते हैं और इसे एक शब्द के रूप में लिखते हैं। द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐमीन में दो अथवा अधिक एल्किल समूह समान होने की दशा में डाइ- अथवा ट्राई-पूर्वलग्न प्रयुक्त किया जाता है परंतु इनके भिन्न होने की दशा में इनका नाम वृहत् ऐल्किल समूह युक्त प्राथमिक ऐमीन के *N*-प्रतिस्थापित व्युत्पन्न के रूप में लिखा जाता है। कुछ उदाहरण बॉक्स में दिए गए हैं।

$C_2H_5NH_2$ एथिलऐमीन; $(C_2H_5)_2NH$ डाइएथिलऐमीन; $(C_2H_5)_3N$ ट्राइएथिलऐमीन

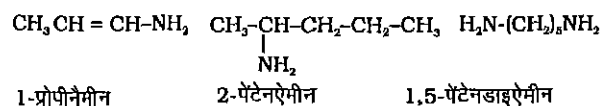
$(C_2H_5)_2N-CH_2CH_2CH_2CH_3$ *N,N*-डाइएथिलब्यूटिलऐमीन; (साइक्लोहैक्सिल–$NH-C_2H_5$) *N*-एथिलसाइक्लोहैक्सिलऐमीन

ऐरोमैटिक ऐमीनों के नाम जनक सदस्य, ऐनिलीन के व्युत्पन्न के रूप में लिखे जाते हैं। परंतु कुछ अन्य नाम, जैसे *o/m/p*- मेथिलऐनिलीन के लिए *o/m/p*- टॉल्वीडीन तथा *o/m/p*- मेथॉक्सीऐनिलीन के लिए *o/m/p* - ऐनिसिडीन प्रयुक्त किए जाते हैं। ऐनिलीन का *N*-फ़ेनिल व्युत्पन्न भी डाइफ़ेनिलऐमीन कहलाता है।

ऐनिलीन ($C_6H_5NH_2$); मेटा-नाइट्रोऐनिलीन (NH_2, NO_2); *N*-एथिलऐनिलीन ($C_6H_5NHC_2H_5$)

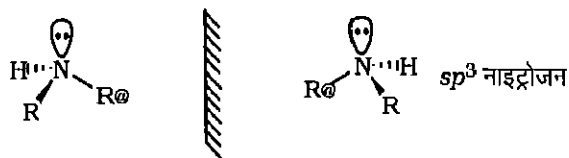
पैरा-टॉल्वीडीन (NH_2, CH_3); डाइफ़ेनिलऐमीन ($C_6H_5-NH-C_6H_5$); *p*-ऐनिसिडीन (NH_2, OCH_3)

आई.यू.पी.ए.सी. नामः ऐल्केन के नाम के अंत का *e*, अनुलग्न-ऐमीन द्वारा विस्थापित किया जाता है। डाइऐमीनों के लिए हाइड्रोकार्बन के नाम के अंत में *e* को बिना हटाए अनुलग्न डाइऐमीन जोड़ दिया जाता है। अन्य अभिलक्षकीय समूह, जैसे, *OH* अथवा द्वि-आबंध उपस्थित होने की दशा में, नामकरण में उपयुक्त प्राथमिकता का अनुसरण किया जाता है।

$CH_3CH=CH-NH_2$ 1-प्रोपीनैमीन; $CH_3-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-CH_3$ 2-पेंटेनऐमीन; $H_2N-(CH_2)_5NH_2$ 1,5-पेंटेनडाइऐमीन

$H_2NCH_2CH_2OH$ 2-ऐमीनोएथानॉल; $H_2NCH_2CH=CH_2$ 2-प्रोपीन-1-ऐमीन

15.2.3 संरचना (Structure)

ऐलिफ़ैटिक ऐमीनों की पिरैमिडी आकृति होती है। नाइट्रोजन पर स्थित इलेक्ट्रॉन युग्म को एक समूह के रूप में मानने पर आकृति लगभग चतुष्फलकीय होती है। अतः नाइट्रोजन के साथ तीन भिन्न ऐल्किल समूह बंधित होने की दशा में ऐमीन की नाइट्रोजन किरेल होती है। परंतु इन ऐमीनों का ऐनेन्टिओमरों

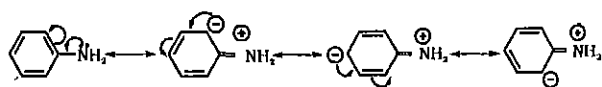
में विभेदन नहीं किया जा सकता है क्योंकि एक ऐनैंटिओमर तीव्र प्रतीपन (inversion) द्वारा दूसरे में परिवर्तित हो जाता है।

sp^3 नाइट्रोजन

उदाहरण 15.4

ऐसे चतुष्क अमोनियम लवण, जिनमें नाइट्रोजन के साथ चार भिन्न समूह बंधित होते हैं, ध्रुवण घूर्णकता क्यों प्रदर्शित करते हैं?

हल

ऐमीनों में असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म आबंधित होकर चतुष्क अमोनियम लवण बनाता है जिसके कारण वह दो ऐनैंटिओमरों में स्थित हो सकता है, अतः वह ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित करता है।

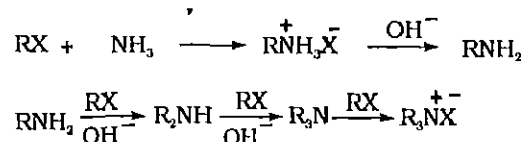
ऐरोमैटिक ऐमीनों में नाइट्रोजन का एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म बेंजीन वलय के साथ संयुग्मित होकर कार्बन-नाइट्रोजन आबंध को द्वि-आबंध प्रकृति प्रदान करता है। यही कारण है कि ऐरोमैटिक ऐमीनों में ऐलिफ़ैटिक ऐमीनों की अपेक्षा C-N आबंध की लंबाई कम होती है।

15.2.4 विरचन की विधियाँ

ऐमीनों का विरचन कई प्रकार के पूर्ववर्ती यौगिकों से किया जाता है। प्रयोगशाला में विरचन के लिए प्रयुक्त कुछ सामान्य विधियाँ, जिनमें नाइट्रो यौगिक, ऐल्किल हैलाइड, ऐल्डिहाइड तथा कीटोन, ऐमाइड, नाइट्राइल तथा ऐजाइड का उपयोग किया जाता है, नीचे दी गई हैं।

1. नाइट्रो यौगिकों का अपचयन: जैसा कि पहले बताया जा चुका है (उपखंड 15.1.4) नाइट्रो यौगिक उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण अथवा धातु तथा अम्ल द्वारा रासायनिक अपचयन करवाकर ऐमीन बनाते हैं।

2. ऐल्किल हैलाइडों का ऐमोनी-अपघटन: ऐल्किल अथवा बेंजिल हैलाइड अमोनिया के साथ अभिक्रिया करने पर नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन द्वारा प्रारंभ में अमोनियम लवण बनाते हैं जो क्षारकीयकरण करने पर प्राथमिक ऐमीन में परिवर्तित हो जाते हैं। नाभिकस्नेही होने के कारण, इस प्रकार निर्मित ऐमीन स्वयं भी ऐल्किल हैलाइड के साथ अभिक्रिया कर सकती है जिसके फलस्वरूप क्रमशः द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीन बनती हैं और अंततः चतुष्क अमोनियम लवण बनते हैं, जैसा कि नीचे दिखाया गया है। अतः इन अभिक्रियाओं के फलस्वरूप उत्पादों का एक मिश्रण प्राप्त होता है।

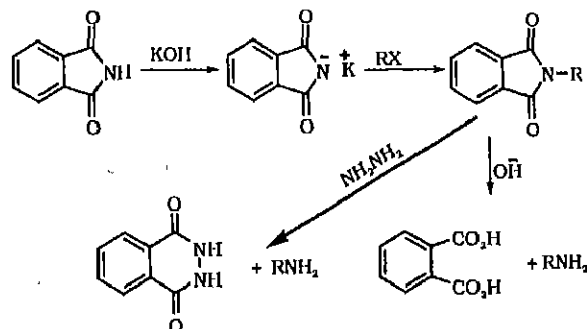
$$RX + NH_3 \longrightarrow R\overset{+}{N}H_3\overset{-}{X} \xrightarrow{OH^-} RNH_2$$

$$RNH_2 \xrightarrow[OH^-]{RX} R_2NH \xrightarrow[OH^-]{RX} R_3N \xrightarrow{RX} R_3\overset{+}{N}\overset{-}{X}$$

ऐल्किल हैलाइड के ऐमोनी अपघटन के फलस्वरूप केवल एक उत्पाद प्राप्त करने की दो विधियाँ हैं।

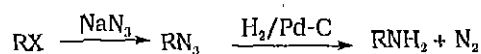
अमोनिया के आधिक्य का उपयोग कर: इन अवस्थाओं में अभिक्रिया मिश्रण में इस बात की अधिक सम्भावना होगी कि ऐल्किल हैलाइड का अणु अमोनिया के अणु के साथ टकराए तथा उसके साथ अभिक्रिया करे, न कि ऐमीन के अणु के साथ जिसकी सांद्रता काफी कम है। इस प्रकार लगभग प्राथमिक ऐमीन ही अकेला उत्पाद होगा।

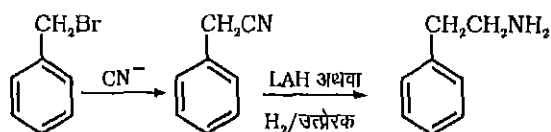
ऐल्किल हैलाइड के आधिक्य का उपयोग कर: इस स्थिति में, क्षारक की उपस्थिति में जो अभिक्रिया में निर्मित HX के साथ अभिक्रिया कर उसे समाप्त कर देती है, केवल चतुष्क अमोनियम लवण ही अकेला उत्पाद होता है।

3. प्राथमिक ऐमीनों का गैब्रिल (Gabriel) संश्लेषण: ऐल्किल हैलाइडों के ऐमीनी-अपघटन में अमोनिया का आधिक्य लेकर प्राथमिक ऐमीनों को संश्लेषित करने की विधि विशेष उपयुक्त नहीं है। एक अन्य वैकल्पिक विधि जिसमें अमोनिया का मोनोनाभिकस्नेही उत्पाद, थैलीमाइड प्रयुक्त किया जाता

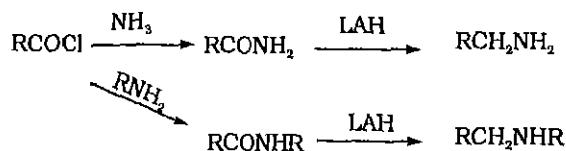
KOH, RX, NH_2NH_2, $\overset{-}{O}H$, $+ RNH_2$, CO_2H

है, अधिक उपयुक्त है। इस विधि में थैलीमाइड ऐल्किल अथवा बेंजिल हैलाइड द्वारा ऐल्किलीकृत करने के पश्चात् जल-अपघटित अथवा हाइड्रैजीन द्वारा अपघटित किया जाता है जिससे शुद्ध प्राथमिक ऐमीन प्राप्त होती है।

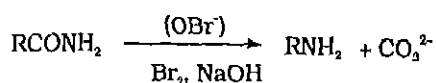
4. ऐज़ाइडों का अपचयन: ऐल्किल हैलाइडों की सोडियम ऐजाइड के साथ अभिक्रिया करने पर वे नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन द्वारा ऐल्किल ऐज़ाइडों में परिवर्तित हो जाते हैं जो उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण करने पर प्राथमिक ऐमीन देते हैं। उपर्युक्त दो विधियों की तरह, इस विधि से प्राप्त प्राथमिक ऐमीन में भी उतने ही कार्बन होते हैं जितने कि पूर्ववर्ती ऐल्किल हैलाइड में।

$$RX \xrightarrow{NaN_3} RN_3 \xrightarrow{H_2/Pd\text{-}C} RNH_2 + N_2$$

5. नाइट्राइलों का अपचयन: ऐल्किल हैलाइड सोडियम सायनाइड के साथ अभिक्रिया कर नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन द्वारा ऐल्किल नाइट्राइल देते हैं। जो $LiAlH_4$(LAH) द्वारा अपचित करने पर अथवा उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण द्वारा प्राथमिक ऐमीन में परिवर्तित हो जाते हैं। इस विधि से प्राप्त प्राथमिक ऐमीन में पूर्ववर्ती ऐल्किल हैलाइड की अपेक्षा एक कार्बन अधिक होता है, अतः इसका उपयोग श्रेणी के उन्नयन के लिए किया जाता है।

$$C_6H_5CH_2Br \xrightarrow{CN^-} C_6H_5CH_2CN \xrightarrow[H_2/\text{उत्प्रेरक}]{\text{LAH अथवा}} C_6H_5CH_2CH_2NH_2$$

6. ऐमाइडों का अपचयन: ऐसिल हैलाइड अमोनिया अथवा ऐमीनों से अभिक्रिया कर प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐमाइड बनाते हैं जो प्रबल अपचायक, जैसे $LiAlH_4$, द्वारा अपचित करने पर संगत ऐमीनों में परिवर्तित हो जाते हैं।

$$RCOCl \xrightarrow{NH_3} RCONH_2 \xrightarrow{LAH} RCH_2NH_2$$

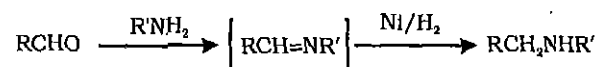
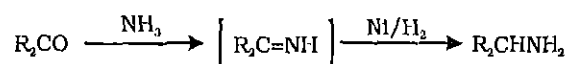
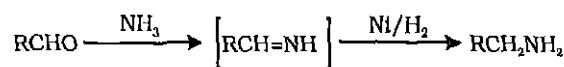
$$RCOCl \xrightarrow{RNH_2} RCONHR \xrightarrow{LAH} RCH_2NHR$$

7. ऐमाइडों का हॉफमान पुनर्विन्यास: प्राथमिक ऐमाइड ब्रोमीन तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड द्वारा ऑक्सीकृत होने पर प्राथमिक ऐमीन देते हैं।

$$RCONH_2 \xrightarrow[Br_2,\ NaOH]{(OBr^-)} RNH_2 + CO_3^{2-}$$

इस अभिक्रिया में ऐल्किल समूह का पूर्ववर्ती यौगिक के कार्बोनिल से नाइट्रोजन पर स्थानान्तरण हो जाता है तथा साथ में CO_2 मुक्त हो जाती है। स्पष्ट है कि इस अभिक्रिया के फलस्वरूप प्राप्त उत्पाद में पूर्ववर्ती यौगिक की अपेक्षा एक कार्बन कम होता है।

8. कार्बोनिल यौगिकों का अपचायक ऐमीनीकरण: ऐल्डिहाइड तथा कीटोन अमोनिया अथवा प्राथमिक ऐमीन के साथ अभिक्रिया कर इमीन बनाते हैं जो उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण अथवा सोडियम सायनो बोरोहाइड्रॉइड ($NaCNBH_3$) द्वारा अपचित होने पर प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐमीन देती हैं जैसा कि नीचे दिखाया गया है:

$$RCHO \xrightarrow{NH_3} [RCH=NH] \xrightarrow{Ni/H_2} RCH_2NH_2$$

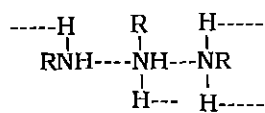
$$R_2CO \xrightarrow{NH_3} [R_2C=NH] \xrightarrow{Ni/H_2} R_2CHNH_2$$

$$RCHO \xrightarrow{R'NH_2} [RCH=NR'] \xrightarrow{Ni/H_2} RCH_2NHR'$$

15.2.5 भौतिक गुणधर्म (Physical Properties)

ऐमीनों के निम्नतर सदस्य गैस हैं जब कि अधिकांश उच्चतर सदस्य द्रव हैं। कुछ ऐरोमैटिक ऐमीन ठोस हैं। अधिकांश ऐमीनों में अरूचिकर गंध होती है। साधारणतया ऐरोमैटिक ऐमीन आविषालु (toxic) होते हैं। शुद्ध अवस्था में अधिकतर ऐमीन रंगहीन होते हैं। परंतु आसानी से ऑक्सीकृत हो जाने के कारण अशुद्धियों की उपस्थिति द्वारा रंगीन हो जाते हैं।

ऐमीन ध्रुवीय यौगिक हैं तथा इनके क्वथनांक तुल्य आण्विक द्रव्यमान के अध्रुवीय यौगिकों, जैसे हाइड्रोकार्बनों के क्वथनांकों की अपेक्षा उच्च होते हैं। सभी ऐमीन प्रोटॉन ग्राही के रूप में हाइड्रोजन आबंध बनाने में सक्षम हैं परंतु केवल प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐमीन ही हाइड्रोजन आबंध के लिए प्रोटॉन प्रदान कर सकते हैं। इसीलिए प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐमीनों के क्वथनांक अंतराअणुक हाइड्रोजन आबंधन के कारण तृतीयक ऐमीनों की अपेक्षा उच्च होते हैं।

ऐमीन	मोलर द्रव्यमान	क्वथनांक/K
$C_4H_9NH_2$	73	350.8
$(C_2H_5)_2NH$	73	329.3
$C_2H_5N(CH_3)_2$	73	310.5
$C_2H_5CH(CH_3)_2$	72	300.8
C_4H_9OH	74	390.3

```
-----H     R     H-----
     |     |     |
   RNH----NH---NR
           |     |
          H---  H-----
```

ऐमीनों में हाइड्रोजन आबंधन

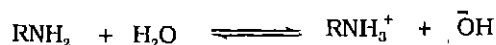
तीनों वर्गों की ऐमीन जल के साथ हाइड्रोजन आबंध बना सकती हैं। निम्नतर ऐमीन जल में विलेय होती हैं परंतु ऐमीन का जलविरागी (hydrophobic) भाग छः कार्बन के अधिक होने पर उनकी जल में विलेयता कम हो जाती है तथा और अधिक उच्चतर ऐमीन जल में पूर्णरुप से अविलेय होती हैं। अपने दुर्बल हाइड्रोजन आबंधों के कारण ऐल्कोहॉलों की अपेक्षा ऐमीनों की जल में विलेयता कम होती है। ऐमीन कार्बनिक विलायकों, जैसे, ईथर, बेंजीन तथा ऐल्कोहॉल इत्यादि में विलेय होती है।

15.2.6 ऐमीनों की क्षारकीय प्रकृति

सभी वर्गों की ऐमीनों में नाइट्रोजन परमाणु होता है। जिस पर असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होता है। नाइट्रोजन की इस इलेक्ट्रॉन युग्म को अम्लों के साथ सहभाजित करने की प्रवृति ऐमीनों की क्षारकीय प्रकृति के लिए उत्तरदायी होती है। क्षारकीय प्रकृति उनके ऐल्किल अथवा ऐरिल समूहों की संख्या तथा प्रकृति द्वारा प्रभावित होती है।

अमोनिया की भांति ऐमीन भी प्रबल क्षारक हैं तथा खनिज अम्लों के साथ अभिक्रिया कर अमोनियम लवण निर्मित करती हैं। अमोनियम लवणों से ऐमीनों को प्रबलतर क्षारक (जैसे सोडियम हाइड्रॉक्साइड) की अभिक्रिया द्वारा मुक्त किया जा सकता है।

$$RNH_2 + HCl \longrightarrow RNH_3^+Cl^- \xrightarrow{OH^-} RNH_2 + H_2O$$

ऐमीनों की क्षारकीय प्रकृति की तुलना निम्नलिखित अभिक्रिया के साम्य स्थिरांक के आधार पर की जाती है :

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + \bar{O}H$$

$$K_{eq} = \frac{[RNH_3^+]\,[\bar{O}H]}{[RNH_2]\,[H_2O]}$$

$[H_2O]$ स्थिर होती है, अतः इसको साम्य स्थिरांक में सम्मिलित करना सुगम होता है जिसके फलस्वरूप क्षारकता स्थिरांक K_b के लिए निम्नलिखित समीकरण प्राप्त होता है :

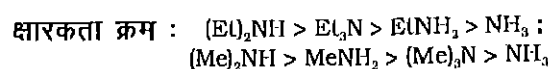
$$K_b = K_{eq}[H_2O] = \frac{[RNH_3^+]\,[\bar{O}H]}{[RNH_2]}$$

सभी वर्गों की ऐलिफ़ैटिक ऐमीन ($K_b \sim 10^{-3}$ से 10^{-4}) अमोनिया (K_b, 1.8×10^{-5}) की अपेक्षा कुछ अधिक प्रबल होती हैं। ऐरोमैटिक ऐमीन दुर्बल क्षारक ($K_b \sim 10^{-9}$) हैं तथा ऐरोमैटिक वलय में स्थित प्रतिस्थापी समूह की प्रकृति उनकी क्षारकता को स्पष्ट रूप से प्रभावित करती हैं, जैसे पैरा-नाइट्रोऐनिलीन, ऐनिलीन की अपेक्षा केवल 1/4000 ही क्षारकीय है (कक्षा XI, एकक 8)।

ऐमीनों की संरचना तथा क्षारकता में संबंध

किसी ऐमीन की क्षारकता इस बात पर निर्भर करती है कि वह कितनी सुगमता से एक प्रोटॉन ग्रहण कर अमोनियम धनायन निर्मित करती है। अतः ऐमीन की क्षारकता का संबंध प्रत्यक्ष रुप से इस धनायन के स्थायित्व से है। अतः ऐमीनों की क्षारकता पर ऐल्किल/ऐरिल समूहों के प्रभाव को समझने के लिए ऐमीनों तथा उनके प्रोटॉनीकरण के फलस्वरुप निर्मित धनायनों के स्थायित्व की तुलना करना आवश्यक है।

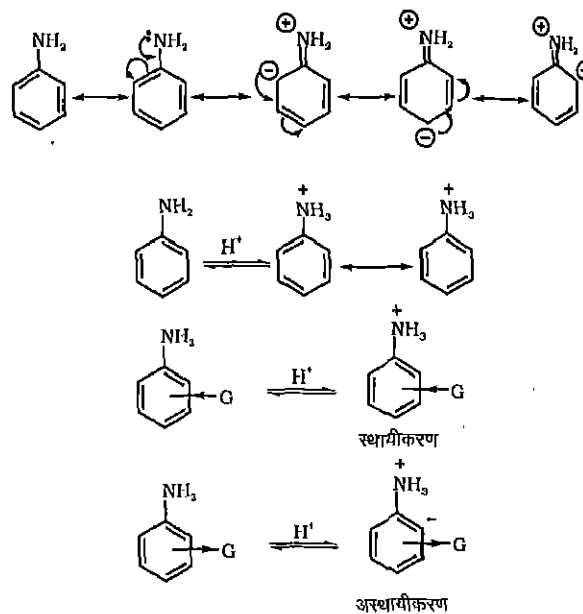
ऐलिफ़ैटिक ऐमीनों से निर्मित अमोनियम धनायनों को इलेक्ट्रॉन मुक्त करने वाले ऐल्किल समूह धनावेश को परिक्षिप्त (dispersed) कर अधिक स्थायी बनाते हैं। दूसरी ओर, जनक ऐमीन में भी ऐल्किल समूह असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म को प्रोट्रॉन के साथ सहभाजन के लिए अधिक उपलब्ध कराते हैं। अतः ऐल्किल ऐमीनों की क्षारक प्रकृति ऐल्किल प्रतिस्थापन के फलस्वरूप बढ़नी चाहिए। परंतु ऐसा नियमित रुप से नहीं होता क्योंकि विलयन में द्वितीयक ऐमीन अनापेक्षित रुप से तृतीयक ऐमीन की अपेक्षा अधिक क्षारकीय होती है।

क्षारकता क्रम : $(Et)_2NH > Et_3N > EtNH_2 > NH_3$: $(Me)_2NH > MeNH_2 > (Me)_3N > NH_3$

वास्तव में गैसीय प्रावस्था में, जहाँ पर विलायक प्रभाव अनुपस्थित होता है, क्षारकीय प्रबलता का अपेक्षित क्रम होता है, अर्थात्, तृतीयक ऐमीन > द्वितीयक ऐमीन > प्राथमिक ऐमीन > अमोनिया।

विलयन में अमोनियम धनायन न केवल ऐल्किल समूहों के इलेक्ट्रॉन मुक्त करने के प्रभाव द्वारा स्थायी होते हैं

अपितु उनका स्थायित्व विलायकीयन द्वारा भी बढ़ता है जिसमें उसके हाइड्रोजन विलायक अणुओं के साथ हाइड्रोजन आबंध बनाते हैं। इससे स्पष्ट है कि विलायकीयन की मात्रा अमोनियम धनायन के नाइट्रोजन पर उपस्थित हाइड्रोजन परमाणुओं पर निर्भर करेगी। अतः ऐलिफैटिक अमोनियम धनायनों के स्थायित्व तथा ऐमीनों की क्षारकता का क्रम इस प्रकार होना चाहिए: प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक, जो कि ऐल्किल समूह के इलेक्ट्रॉन-मुक्त करने के प्रभाव के आधार पर अपेक्षित क्षारकता क्रम का विपरीत है। तृतीयक ऐमीनों से निर्मित धनायनों में H-आबंधन के प्रति कुछ त्रिविमीय प्रतिकर्षण भी हो सकता है। इसके आधार पर यह निष्कर्ष निकाला ज़ा सकता है कि तीन कारकों–इलेक्ट्रॉनों का मुक्त होना, H- आबंधन तथा त्रिविमीय प्रभाव सम्मिलित रुप से विलयन में अमोनियम धनायन के स्थायित्व को निश्चित करते हैं। जिसके कारण ऐलिफैटिक ऐमीनों की क्षारकता का क्रम इस प्रकार होता है: द्वितीयक ऐमीन > तृतीयक ऐमीन > प्राथमिक ऐमीन।

ऐरोमैटिक ऐमीन अमोनिया तथा ऐलिफैटिक ऐमीनों की अपेक्षा दुर्बल क्षारक हैं। इसको संरचना के आधार पर स्पष्ट किया जा सकता है। ऐरोमैटिक ऐमीनों में एक अन्य विशिष्टता अनुनाद-स्थायीकरण है। ऐनिलीन में असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म का ऐरोमैटिक वलय के साथ संयुग्मन होने के कारण उसकी वास्तविक संरचना पाँच अनुनाद संरचनाओं की संकर है जब कि ऐनिलिनीयम धनायन की केवल दो केकुले संरचनाएँ ही लिखी जा सकती हैं। अनुनाद ऐरोमैटिक ऐमीन को उसके अमोनियम धनायन की अपेक्षा अधिक स्थायित्व प्रदान करता है, अतः ऐमीन द्वारा प्रोटॉन ग्रहण करने की प्रवृति कम होगी, अर्थात् ऐरोमैटिक ऐमीनों की क्षारकता अपेक्षाकृत कम होगी। इस संदर्भ में यह तर्क भी दिया जा सकता है कि अनुनाद के कारण ऐरोमैटिक ऐमीनों में नाइट्रोजन पर असहभाजित इलेक्ट्रॉन प्रोटॉन के साथ सहभाजन के लिए ऐलिफैटिक ऐमीनों के विपरीत कम प्राप्य होते हैं।

ऐरोमैटिक ऐमीन की वलय में, विशेष रुप से ऑर्थो/पैरा स्थिति पर इलेक्ट्रॉन मुक्त करने वाला प्रतिस्थापी समूह उपस्थित होने की दशा में ऐमीन के प्रोटॉनीकरण के फलस्वरुप निर्मित अमोनियम धनायन का स्थायित्व बढ़ जाता है, अतः ऐरोमैटिक ऐमीन की क्षारकता में वृद्धि होती है। दूसरी ओर इलेक्ट्रॉन-अपनयक (आकर्षी) समूह की उपस्थिति ऐरोमैटिक अमोनियम धनायन के स्थायित्व को कम करेगी जिसके कारण मूल ऐरोमैटिक ऐमीन की क्षारकता घट जाएगी।

इलेक्ट्रॉन मुक्त करने वाले तथा इलेक्ट्रॉन-अपनयक समूह नाइट्रोजन पर असहभाजित इलेक्ट्रॉनों की उपलब्धता क्रमशः बढ़ा देंगे अथवा कम कर देंगे जिसके अनुरुप ऐरोमैटिक ऐमीनों की क्षारकता में भी क्रमशः वृद्धि अथवा कमी होगी।

15.2.7 ऐमीनों की रासायनिक अभिक्रियाएँ

ऐमीनों की अभिक्रियाएँ मुख्यतः उनमें नाइट्रोजन के असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म द्वारा भाग लेने के कारण होती हैं जिसके कारण वे नाभिकस्नेही अथवा क्षारक की भाँति कार्य करती हैं। नाभिकस्नेही वह स्पीशीज़ है जो इलेक्ट्रॉन-न्यून कार्बन पर आक्रमण करती है तथा क्षारक वह स्पीशीज़ है जो इलेक्ट्रॉन-न्यून हाइड्रोजन अर्थात् प्रोटॉन पर आक्रमण करती है। ऐरोमैटिक ऐमीनों में यही असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म वलय में इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन को सुगम बनाता है। ऐमीन नाइट्रोजन पर हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या भी कुछ अभिक्रियाओं की दिशा निर्धारित करती है। ऐमीनों की कुछ अभिक्रियाएँ नीचे दी गई हैं।

1. लवण निर्माण: ऐमीन क्षारकीय होने के कारण अम्लों के साथ अभिक्रिया कर लवण बनाती है।

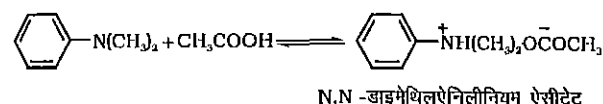
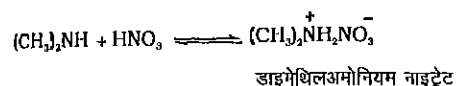
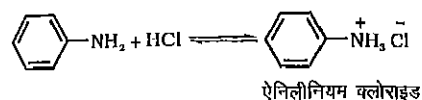
$$C_6H_5-NH_2 + HCl \rightleftharpoons C_6H_5-\overset{+}{N}H_3\,\overset{-}{Cl}$$

ऐनिलीनियम क्लोराइड

$$(CH_3)_2NH + HNO_3 \rightleftharpoons (CH_3)_2\overset{+}{N}H_2\overset{-}{NO_3}$$

डाइमेथिलअमोनियम नाइट्रेट

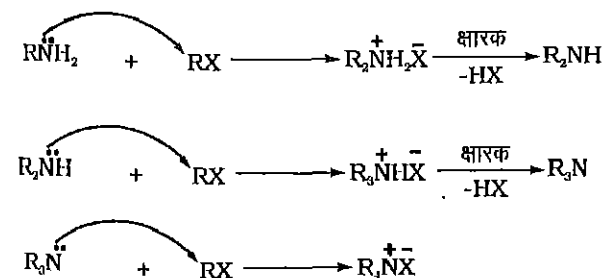
$$C_6H_5-N(CH_3)_2 + CH_3COOH \rightleftharpoons C_6H_5-\overset{+}{N}H(CH_3)_2\overset{-}{O}COCH_3$$

N,N -डाइमेथिलऐनिलीनियम ऐसीटेट

ये लवण साधारणतया जल में विलेय होते हैं तथा जलीय सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया करने पर पुनः ऐमीन मुक्त करते हैं।

2. ऐल्किलीकरण: प्राथमिक अथवा द्वितीयक ऐमीन नाभिकस्नेही की भाँति कार्य करते हुए ऐल्किल हैलाइड पर नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन करती है। HX को निकाल लेने के पश्चात् क्रमशः द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीन निर्मित होते हैं। इस प्रकार निर्मित द्वितीयक ऐमीन अधिक प्रबल नाभिकस्नेही होने के कारण पुनः ऐल्किल हैलाइड के साथ अभिक्रिया कर अन्ततः तृतीयक ऐमीन बनाते हैं। इन अभिक्रियाओं में प्रत्येक बार प्रबल अम्ल की तुल्य मात्रा मुक्त होती है जो ऐमीन को प्रोटॉनीकृत कर सकता है जिसके कारण असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म नाभिकस्नेही आक्रमण के लिए उपलब्ध नहीं होता तथा अभिक्रिया पूर्ण होने से पहले रूक जाती है। अतः अम्ल के उदासीनीकरण तथा नाभिकस्नेही को मुक्त करने के लिए कोई क्षारक जैसे कार्बोनेट मिलाया जाता है। अंत में तृतीयक ऐमीन ऐल्किल हैलाइड के साथ अभिक्रिया कर चतुष्क अमोनियम लवण में परिवर्तित हो जाती है। ऐरोमैटिक ऐमीन भी इसी प्रकार अभिक्रिया करती हैं।

$$R\ddot{N}H_2 + RX \longrightarrow R_2\overset{+}{N}H_2\overset{-}{X} \xrightarrow[-HX]{\text{क्षारक}} R_2NH$$

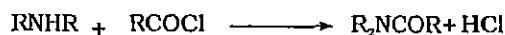
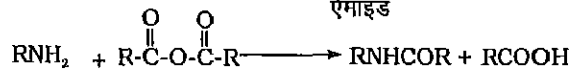
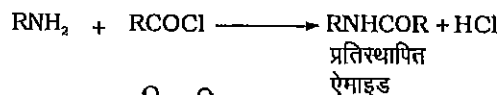
$$R_2\ddot{N}H + RX \longrightarrow R_3\overset{+}{N}H\overset{-}{X} \xrightarrow[-HX]{\text{क्षारक}} R_3N$$

$$R_3\ddot{N} + RX \longrightarrow R_4\overset{+}{N}\overset{-}{X}$$

3. ऐसिलीकरण: ऐलिफ़ैटिक तथा ऐरोमैटिक प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐमीन अम्ल व्युत्पन्नों, जैसे अम्ल हैलाइड अथवा ऐनहाइड्राइड के नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन द्वारा ऐसिलीकृत होकर ऐमाइड बनाती है।

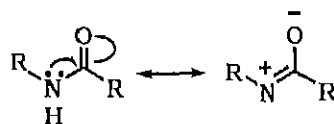
$$RNH_2 + RCOCl \longrightarrow RNHCOR + HCl$$

प्रतिस्थापित ऐमाइड

$$RNH_2 + R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}R \longrightarrow RNHCOR + RCOOH$$

$$RNHR + RCOCl \longrightarrow R_2NCOR + HCl$$

अभिक्रिया के समय मुक्त अम्ल, ऐमीन को लवण में परिवर्तित कर सकता है जिसके कारण उसकी नाभिकस्नेही प्रकृति समाप्त हो जाएगी तथा अभिक्रिया पूर्ण नहीं होगी। अतः अभिक्रिया को सुचारू रुप से पूर्ण करने के लिए अभिक्रिया मिश्रण में कोई क्षारक मिला दिया जाता है।

ऐमीनों के ऐल्किलीकरण के विपरीत, उपर्युक्त अभिक्रिया में निर्मित ऐमाइड कार्बनिक हैलाइड के साथ और आगे अभिक्रिया नहीं करता क्योंकि ऐमाइड क्षारीय नहीं है तथा यह एक दुर्बल नाभिकस्नेही है क्योंकि इसमें नाइट्रोजन का असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म कार्बोनिल समूह के साथ संयुग्मित होता है।

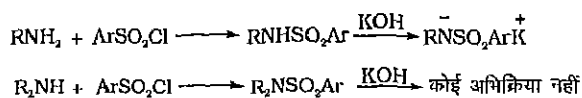
$$R\text{-}\ddot{N}H\text{-}C(=O)\text{-}R \longleftrightarrow R\text{-}\overset{+}{N}H{=}C(\text{-}\overset{-}{O})\text{-}R$$

अम्ल व्युत्पन्नों में अम्ल क्लोराइड, ऐनहाइड्रॉइडों की अपेक्षा अधिक प्रबल ऐसिलीकारक हैं जबकि एस्टर अत्यंत धीमी गति से अभिक्रिया करते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्ल स्वयं ऐमीनों के साथ अभिक्रिया कर केवल लवण बनाते हैं, न कि ऐमाइड।

तृतीयक ऐमीन अम्ल व्युत्पन्नों के साथ अभिक्रिया नहीं करते क्योंकि एक प्रोट्रॉन मुक्त कर उत्पाद को स्थायित्व प्रदान करने में असमर्थ हैं। अतः किसी ऐमीन के सफल ऐसिलीकरण के लिए इसकी नाभिकस्नेही प्रकृति के अतिरिक्त है नाइट्रोजन पर कम से कम एक प्रोटॉन उपस्थित होना भी आवश्यक है।

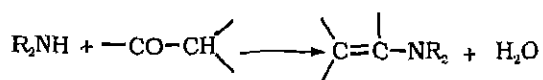
ऐलिफ़ैटिक तथा ऐरोमैटिक प्राथमिक और द्वितीयक ऐमीन सल्फ़ोनिक अम्लों के अम्ल क्लोराइडों के साथ अभिक्रिया कर द्वितीयक तथा तृतीयक सल्फ़ोनैमाइड बनाते हैं। इनमें से पहला (द्वितीयक सल्फ़ोनैमाइड) (pKa लगभग 10)

फ़ीनॉल जितना अम्लीय होता है तथा जलीय KOH में आसानी से घुल जाता है। क्षारीय विलयन को अम्लीकृत करने पर इसे पुनः प्राप्त किया जा सकता है। परंतु तृतीयक सल्फ़ोनैमाइड नाइट्रोजन पर H की अनुपस्थिति के कारण जलीय KOH में अविलेय रहता है। तृतीयक ऐमीन अभिक्रिया नहीं करती। बेंजीनसल्फ़ोनिल क्लोराइड हिंसबर्ग अभिकर्मक (Hinsberg reagent) कहलाता है। जिसका उपयोग प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनों के पृथक्करण के लिए किया जाता है।

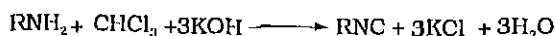
$$RNH_2 + ArSO_2Cl \longrightarrow RNHSO_2Ar \xrightarrow{KOH} R\bar{N}SO_2Ar\overset{+}{K}$$

$$R_2NH + ArSO_2Cl \longrightarrow R_2NSO_2Ar \xrightarrow{KOH} \text{कोई अभिक्रिया नहीं}$$

4. कार्बोनिल यौगिकों के साथ अभिक्रियाः प्राथमिक ऐमीन ऐल्डिहाइडों तथा कीटोनों के साथ अभिक्रिया कर इमीन बनाते हैं जिनको शिफ क्षारक (schiff bases) भी कहते हैं। ऐल्फ़ा प्रोटॉन युक्त ऐल्डिहाइड तथा कीटोन द्वितीयक ऐमीन के साथ अभिक्रिया कर इनैमीन देते हैं।

$$RNH_2 + R_2CO \longrightarrow R_2C{=}N{-}R + H_2O$$

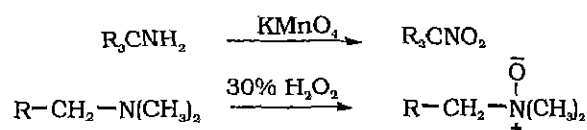
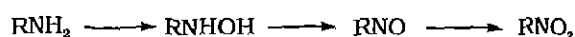
$$R_2NH + {-}CO{-}CH\langle \longrightarrow \rangle C{=}C{-}NR_2 + H_2O$$

इमीन तथा इनैमीन में द्वि-आबंध को उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण अथवा सोडियम सायनोबोरोहाइड्राइड द्वारा अपचित किया जा सकता है जिसके फलस्वरूप संगत ऐमीन प्राप्त होते हैं।

5. कार्बिलेमीन अभिक्रियाः प्राथमिक ऐमीन को क्लोरोफ़ार्म तथा ऐल्कोहॉली पोटाश के साथ गरम करने पर ऐल्किल आइसोसायनाइड (कार्बिलैमीन) बनता है जिसकी अरूचिकर गंध होती है। द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीन यह अभिक्रिया नहीं देते, अतः इस अभिक्रिया का उपयोग प्राथमिक ऐमीन तथा ऐमीनों के अन्य वर्गों में विभेद करने के लिए किया जाता है।

$$RNH_2 + CHCl_3 + 3KOH \longrightarrow RNC + 3KCl + 3H_2O$$

6. ऐमीनों का ऑक्सीकरणः प्राथमिक ऐमीन कई पदों में ऑक्सीकृत होकर नाइट्रो यौगिक बनाते हैं, जैसा कि आगे प्रदर्शित किया गया है। इस अभिक्रिया में अभिकर्मक की प्रकृति के आधार पर विभिन्न स्पीशीज जैसे, हाइड्रॉक्सिलऐमीन, नाइट्रोसो अथवा नाइट्रो यौगिक बनते हैं। ऐसी प्राथमिक ऐमीन जिसमें $-NH_2$ समूह तृतीयक कार्बन पर उपस्थित हो पोटैशियम परमैंगनेट द्वारा ऑक्सीकृत होकर उत्तम लाब्धि में नाइट्रो यौगिक बनाती है। इस प्रकार के नाइट्रो यौगिक को अन्य विधि द्वारा सुगमता से विरचित नहीं किया जा सकता। तृतीयक ऐमीन को हाइड्रोजन परॉक्साइड द्वारा अभिकृत करने पर ऐमीन ऑक्साइड प्राप्त होता है।

$$RNH_2 \longrightarrow RNHOH \longrightarrow RNO \longrightarrow RNO_2$$

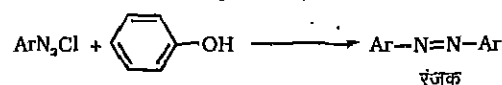
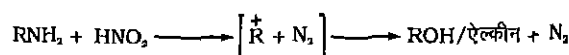
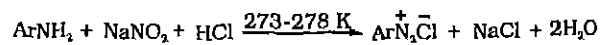
$$R_3CNH_2 \xrightarrow{KMnO_4} R_3CNO_2$$

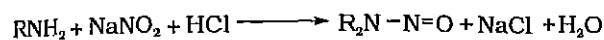
$$R{-}CH_2{-}N(CH_3)_2 \xrightarrow{30\%\ H_2O_2} R{-}CH_2{-}\overset{+}{N}(\bar{O})(CH_3)_2$$

7. नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रियाः तीन वर्गों की ऐमीन नाइट्रस अम्ल के साथ भिन्न प्रकार से अभिक्रिया करती हैं। अस्थायी होने के कारण नाइट्रस अम्ल को अभिक्रिया मिश्रण में ही सोडियम नाइट्राइट तथा खनिज अम्ल की अभिक्रिया से उत्पन्न किया जाता है। नाइट्रस अम्ल इलेक्ट्रॉनस्नेही नाइट्रोसोनियम आयन $O{=}N^+$ का स्रोत है जो ऐमीनों के साथ अभिक्रिया करता है।

ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया कर डाइऐज़ोनियम लवण बनाती है जो निम्न ताप की अभिक्रिया अवस्था में स्थायी होता है तथा जो अनेक प्रयोगशालीय तथा औद्योगिक संश्लेषणों के लिए महत्त्वपूर्ण पूर्ववर्ती है। ऐरोमैटिक डाइऐज़ोनियम लवण की फ़ीनॉल के साथ अभिक्रिया करने पर युग्मन के फलस्वरूप रंजक बनता है। प्राथमिक ऐलिफ़ैटिक ऐमीनों से बने डाइऐजोनियम लवण अस्थायी होते हैं जो नाइट्रोजन मुक्त कर कार्बोनियम आयन निर्मित करते हैं जो जलीय अभिक्रिया माध्यम में ऐल्कोहॉल बनाता है अथवा प्रोटॉन विलोपन द्वारा ऐल्कीन देता है। केवल ऐलिफ़ैटिक प्राथमिक ऐमीन ही नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया कर नाइट्रोजन मुक्त करते हैं, अतः इस अभिक्रिया का उपयोग प्राथमिक ऐमीनों व अन्य ऐमीनों में विभेद के लिए किया जाता है।

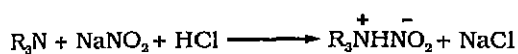
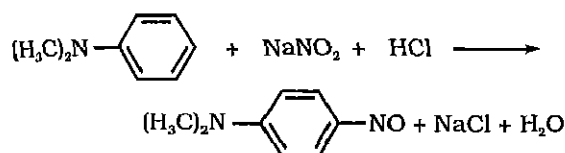
$$ArNH_2 + NaNO_2 + HCl \xrightarrow{273\text{-}278\ K} Ar\overset{+}{N}_2\bar{C}l + NaCl + 2H_2O$$

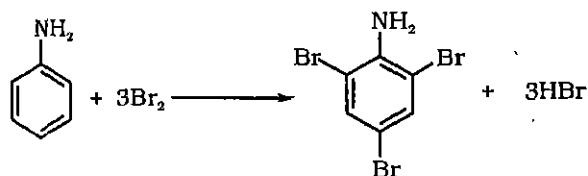
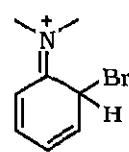
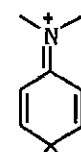
$$RNH_2 + HNO_2 \longrightarrow [\overset{+}{R} + N_2] \longrightarrow ROH/\text{ऐल्कीन} + N_2$$

$$ArN_2Cl + C_6H_5{-}OH \longrightarrow \underset{\text{रंजक}}{Ar{-}N{=}N{-}Ar}$$

ऐलिफैटिक तथा ऐरोमैटिक दोनों ही प्रकार की द्वितीयक ऐमीन नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया कर पीला तैलीय *N*-नाइट्रोसोऐमीन बनाती हैं जो ऐमीनों के विपरीत जलीय खनिज अम्लों में अविलेय होते हैं। यह अभिक्रिया द्वितीयक ऐमीनों के परीक्षण के लिए प्रयुक्त की जा सकती है।

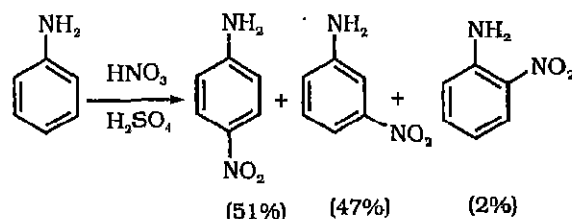
$$RNH_2 + NaNO_2 + HCl \longrightarrow R_2N-N=O + NaCl + H_2O$$

ऐरोमैटिक तृतीयक ऐमीन की नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया करने पर फ़ेनिल वलय की पैरा-स्थिति पर नाइट्रोसोनियम आयन द्वारा इलेक्टॉनस्नेही प्रतिस्थापन होता है। ऐलिफ़ैटिक तृतीयक ऐमीन नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया कर जल में विलेय लवण बनाते हैं।

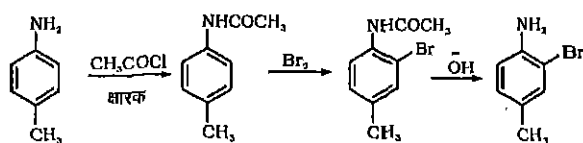
$$(H_3C)_2N-C_6H_5 + NaNO_2 + HCl \longrightarrow (H_3C)_2N-C_6H_4-NO + NaCl + H_2O$$

$$R_3N + NaNO_2 + HCl \longrightarrow R_3\overset{+}{N}H\overset{-}{NO_2} + NaCl$$

8. इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ: सभी ऐमीनों समूह $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$ ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन के प्रति प्रबल सक्रियक और ऑर्थो तथा पैरा दैशिक समूह हैं। फ़ीनॉल की भांति ऐनिलीन भी अत्यंत मृदु अवस्थाओं में तथा बिना किसी उत्प्रेरक के शीघ्रतापूर्वक सभी तीनों *o,p*- स्थितियों पर ब्रोमीनीकृत होकर श्वेत अवक्षेप देती है।

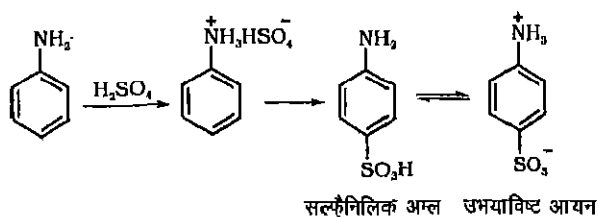
$$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 \longrightarrow 2,4,6\text{-}Br_3C_6H_2NH_2 + 3HBr$$

इस उच्च सक्रियता का कारण ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन में निर्मित मध्यवर्ती कार्बोनियम आयन को स्थायी करने वाली अनुनाद संरचनाओं के अतिरिक्त निम्नलिखित संरचनाएँ भी हैं जो धनावेशित वलय तथा नाइट्रोजन पर स्थित असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म के मध्य अन्योन्य क्रिया के फलस्वरूप निर्मित होती हैं तथा ऑर्थो, पैरा ब्रोमीनीकरण में निर्मित मध्यवर्ती का स्थायित्व बढ़ाती हैं।

आर्थो–ब्रोमीनीकरण   पैरा–ब्रोमीनीकरण

ऐनिलीन के नाइट्रोकरण के फलस्वरूप अनापेक्षित रूप से 47% मेटा-नाइट्रोऐनिलीन बनता है। इसका कारण इन अवस्थाओं में ऐनिलीन के $-NH_2$ का प्रोटॉनीकरण होकर N^+H_3 बनना है जो मेटा-दैशिक तथा निष्क्रियक है।

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}NO_2C_6H_4NH_2\ (51\%) + m\text{-}NO_2C_6H_4NH_2\ (47\%) + o\text{-}NO_2C_6H_4NH_2\ (2\%)$$

सफलतापूर्वक नाइट्रोकरण के लिए ऐरोमैटिक ऐमीनों को ऐमाइड में परिवर्तित कर नाइट्रोकरण करते हैं। उत्पाद का जल-अपघटन कर पुनः ऐमीनों समूह प्राप्त किया जाता है। ब्रोमीनीकरण को नियंत्रित करने के लिए भी ऐमाइड व्युत्पन्नों का उपयोग किया जाता है।

$$p\text{-}CH_3C_6H_4NH_2 \xrightarrow[\text{क्षारक}]{CH_3COCl} p\text{-}CH_3C_6H_4NHCOCH_3 \xrightarrow{Br_2} \text{(Br युक्त)}\ NHCOCH_3 \xrightarrow{\overset{-}{O}H} \text{(Br युक्त)}\ NH_2$$

ऐनिलीन के सल्फोनीकरण के लिए ऐनिलीन तथा सल्फ़्यूरिक अम्ल से निर्मित ऐनिलीनियम हाइड्रोजन सल्फेट को 453–473K पर गरम किया जाता है। इसके फलस्वरूप पैरा-ऐमीनोबेंजीनसल्फ़ोनिक अम्ल, जो सल्फ़ैनिलिक अम्ल भी कहलाता है, उत्पाद के रुप में प्राप्त होता है। ऐमीनों अम्लों की भांति यह भी उभयाविष्ट आयन (Zwitter ion) के रुप में उपस्थित रहता है।

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5\overset{+}{N}H_3H\overset{-}{SO_4} \longrightarrow p\text{-}NH_2C_6H_4SO_3H \rightleftharpoons p\text{-}\overset{+}{N}H_3C_6H_4SO_3^-$$

सल्फ़ैनिलिक अम्ल   उभयाविष्ट आयन

15.2.8 प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनों के मध्य विभेद

ऐमीनों के तीन वर्गों (1°, 2° तथा 3°) के मध्य विभेद कार्बिलऐमीन परीक्षण, नाइट्रस अम्ल परीक्षण तथा हिंसबर्ग अभिकर्मक परीक्षण द्वारा किया जा सकता है। जिनका वर्णन पहले किया जा चुका है।

15.2.9 प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनों का पृथक्करण

(देखें उपखंड, 15.2.7.3 तथा 15.2.8.3)

ऐमीनों के मिश्रण को बेंजीनसल्फ़ोनिल क्लोराइड द्वारा अभिकृत करने पर प्राप्त उत्पाद मिश्रण को जलीय HCl द्वारा अम्लीकृत कर छान लिया जाता है। छनित (filtrate) में तृतीयक ऐमीन का हाइड्रोक्लोराइड उपस्थित होता है। जिसको क्षारक मिला कर मुक्त करने के पश्चात् पृथक कर लिया जाता है। अम्ल में अविलेय पदार्थ को जलीय KOH विलयन द्वारा अभिकृत कर छान लिया जाता है। छनित को अम्लीकृत करने पर प्राथमिक ऐमीन का सल्फ़ोनैमाइड मुक्त होता है जिसको जल-अपघटित कर प्राथमिक ऐमीन पृथक कर लेते हैं। क्षार में अविलेय सल्फ़ोनैमाइड को जल-अपघटित कर द्वितीयक ऐमीन प्राप्त की जाती है।

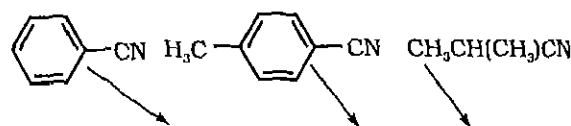
15.3 सायनाइड तथा आइसोसायनाइड

15.3.1 सायनाइड (Cyanides)

सायनाइड ऐसे यौगिकों का वर्ग है जिनमें -CN अभिलक्षकीय समूह उपस्थित होता है तथा जिनको HCN का व्युत्पन्न माना जा सकता है जो H के R/Ar द्वारा प्रतिस्थापित करने के फलस्वरूप निर्मित होते हैं। HCN तथा KCN के विपरीत कार्बनिक सायनाइड कम आविषालु हैं।

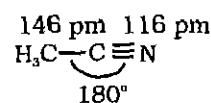
15.3.2 नामपद्धति (Nomenclature)

नामकरण की सामान्य प्रणाली में, जिसका कम उपयोग होता है, ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह के साथ अनुलग्न सायनाइड जोड़ कर नाम प्राप्त किया जाता है। सामान्यतः संबंधित कार्बोक्सिलिक अम्ल के नाम के अंत का -इक (*-ic*) अथवा -ओइक (*-oic*) (बेंजोइक अम्ल में) अथवा ओनिक (*-onic*) (प्रोपिऑनिक अम्ल में) को ओनाइट्राइल (-onitrile) द्वारा विस्थापित कर नाम प्राप्त किया जाता है। आई.यू.पी.ए.सी. प्रणाली में हाइड्रोकार्बन नाम में अनुलग्न नाइट्राइल लगा कर नाम प्राप्त करते हैं। शृंखला में प्रतिस्थापी की स्थिति दर्शाने के लिए उसका संख्यांकन करते समय नाइट्राइल कार्बन को संख्या 1 दी जाती है। इन प्रणालियों के उपयोग को दर्शाने के लिए कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं।

	CH_3CN	$CH_3CH_2\ CN$	$CH_2=CH\ CN$
सामान्य नाम	मेथिल सायनाइड ऐसीटोनाइट्राइल	एथिल सायनाइड प्रोपिओनाइट्राइल	वाइनिल सायनाइड ऐक्रिलोनाइट्राइल
आई.यू.पी.ए.सी. नाम	एथेननाइट्राइल	प्रोपेननाइट्राइल	2-प्रोपीननाइट्राइल

	C_6H_5-CN	$H_3C-C_6H_4-CN$	$CH_3CH(CH_3)CN$
सामान्य नाम	फ़ेनिल सायनाइड बेंजोनाइट्राइल	टॉलिल सायनाइड पैरा-टॉलूनाइट्राइल	आइसोप्रोपिल सायनाइड आइसोब्यूटिरोनाइट्राइल
आई.यू.पी.ए.सी. नाम	बेंजीन नाइट्राइल	पैरा-टॉलूईननाइट्राइल	2-मेथिल प्रोपीन नाइट्राइल

15.3.3 संरचना (Structure)

कार्बनिक सायनाइडों में C तथा N परमाणुओं के मध्य एक सिगमा तथा दो पाइ आबंध होते हैं, जो ऐल्काइनों की भाँति एक त्रि-आबंध का निर्माण करते हैं. अतः इन अणुओं में नाइट्रोजन का *sp* संकरण है तथा C-C≡N आबंध कोण 180° है। C ≡ N के त्रि-आबंध की लंबाई इमीनों के C≡N आबंध की लंबाई तथा ऐमीनों के C – N आबंध की लंबाई की अपेक्षा छोटी होती है। ऐसीटोनाइट्राइल की संरचना नीचे दर्शाई गई है:

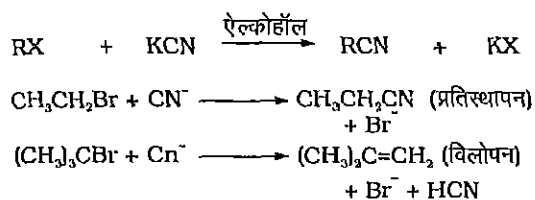
$$\underset{180^\circ}{\overset{146\ pm\quad 116\ pm}{H_3C-C\equiv N}}$$

15.3.4 नाइट्राइलों के विरचन की विधियाँ

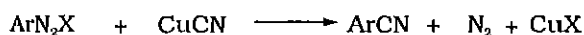
सामान्यतः नाइट्राइल नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन द्वारा विरचित किए जाते हैं। जिसमें ऐल्किल / ऐरिल हैलाइडों का हैलोजेन तथा ऐरिल डाइऐज़ोनियम लवणों का डाइऐज़ो समूह अकार्बनिक सायनाइडों के सायनाइड द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है। जब HCN को कार्बोनिल यौगिकों में मिलाया जाता है तो यह ^-CN का स्रोत है। प्राथमिक ऐमाइड भी निर्जलीकरण करने पर नाइट्राइल में परिवर्तित हो जाते हैं।

(1) ऐल्किल हैलाइडों का नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन: ऐलिफैटिक नाइट्राइल उपयुक्त विलायक में, जिसमें दोनों अभिकर्मक विलेय हों, ऐल्किल हैलाइड की पोटैशियम सायनाइड के साथ अभिक्रिया से विरचित किए जाते हैं। सायनाइड आयन प्रबल क्षारक होने के कारण, तृतीयक हैलाइडों के साथ अभिक्रिया कर मुख्य रुप से विलोपन उत्पाद देता है जब कि द्वितीयक हैलाइड इन अवस्थाओं में प्रतिस्थापन तथा विलोपन दोनों ही प्रकार के उत्पाद बनाते हैं।

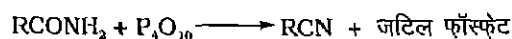
$$RX + KCN \xrightarrow{\text{ऐल्कोहॉल}} RCN + KX$$

$$CH_3CH_2Br + CN^- \longrightarrow CH_3CH_2CN \text{ (प्रतिस्थापन)} + Br^-$$

$$(CH_3)_3CBr + Cn^- \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 \text{ (विलोपन)} + Br^- + HCN$$

(2) डाइऐज़ोनियम लवणों का प्रतिस्थापन: निष्क्रिय ऐरिल हैलाइडों से उपर्युक्त विधि द्वारा ऐरोमैटिक नाइट्राइल प्राप्त नहीं किए जा सकते हैं। इनको ऐरिल डाइऐज़ोनियम लवणों से डाइऐज़ोनियम समूह के CN^- द्वारा प्रतिस्थापन द्वारा विरचित किया जाता है। इसके लिए, डाइऐज़ोनियम लवण की क्यूप्रस सायनाइड के साथ अभिक्रिया की जाती है (सैंडमेयर अभिक्रिया)।

$$ArN_2X + CuCN \longrightarrow ArCN + N_2 + CuX$$

(3) कार्बोनिल यौगिकों पर सायनाइड आयन का संकलन: जैसा कि पहले वर्णन किया जा चुका है (एकक 14), ऐल्डिहाइड तथा कीटोन HCN के साथ संकलन कर सायनोहाइड्रिन बनाते हैं।

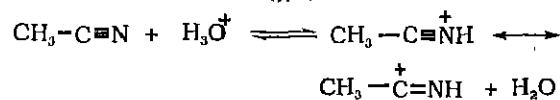
(4) प्राथमिक ऐमाइडों का निर्जलीकरण :
प्राथमिक ऐमाइड प्रबल निर्जलीकारक, जैसे फ़ॉस्फ़ोरस पेंटॉक्साइड से अभिक्रिया करने पर संगत नाइट्राइल में परिवर्तित हो जाता है। कई अन्य निर्जलीकारक, जैसे – थायोनिल क्लोराइड, फ़ॉस्फ़ोरस पेंटाक्लोराइड, ऐसीटिक ऐनहाइड्रॉइड, आदि भी प्रयुक्त किए जा सकते हैं।

$$RCONH_2 + P_4O_{10} \longrightarrow RCN + \text{जटिल फ़ॉस्फ़ेट}$$

15.3.5 भौतिक गुणधर्म

नाइट्राइल कार्बनिक यौगिकों में सर्वाधिक ध्रुवीय होते हैं। ऐसीटोनाइट्राइल का द्विध्रुव आघूर्ण 3.4D है। उच्च ध्रुवता के कारण नाइट्राइलों के क्वथनांक उच्च होते हैं, यद्यपि इनमें हाइड्रोजन आबंधन अनुपस्थित हैं।

	CH_3CN	C_2H_5CN	$CH_3C{\equiv}CH$
क्वथनांक/K	354.6	370.4	244.7

नाइट्राइल अत्यधिक दुर्बल क्षारक हैं। यद्यपि प्रोटॉनीकृत नाइट्राइल (संयुग्मी अम्ल) अनुनाद द्वारा स्थायीकृत होता है, परंतु अनुनाद संरचना वाइनिल धनायन होने के कारण ज्यादा स्थायी नहीं होती। दुर्बल क्षारक होने पर भी नाइट्राइलों का प्रोटॉनीकरण उनकी अम्ल-उत्प्रेरित अभिक्रियाओं की दृष्टि से महत्त्वपूर्ण है। दुर्बल क्षारक प्रकृति के कारण नाइट्राइल दुर्बल हाइड्रोजन आबंध ग्राही हैं। इसके बावजूद ऐसीटोनाइट्राइल जल में विलेय होता है तथा प्रोपिओनाइट्राइल जल में अल्प-विलेय है। उच्चतर नाइट्राइल जल में अविलेय होते हैं।

$$CH_3{-}C{\equiv}N + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3{-}C{\equiv}\overset{+}{N}H \longleftrightarrow CH_3{-}\overset{+}{C}{=}NH + H_2O$$

कई कार्बनिक अभिक्रियाओं के लिए ऐसीटोनाइट्राइल एक उपयोगी विलायक है क्योंकि यह दुर्बल अम्लीय अथवा क्षारकीय अवस्थाओं में अभिक्रिया नहीं करता। उच्च ध्रुवता के कारण, यह कई प्रकार के अभिकर्मकों को विलेय कर सकता है। इसका क्वथनांक मध्यम है जिसके कारण इसको सुगमतापूर्वक अलग किया जा सकता है। यह जल तथा कई कार्बनिक विलायकों के साथ मिश्रणीय है।

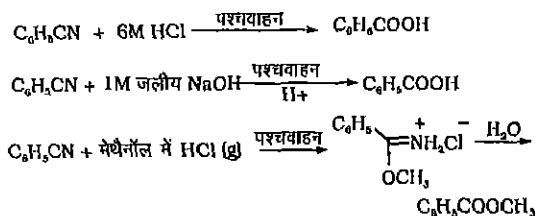
15.3.6 रासायनिक अभिक्रियाएँ

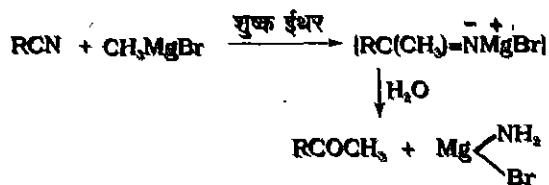
साधारणतया किसी कार्बनिक नाइट्राइल के नाइट्राइल समूह के नाइट्रोजन तथा कार्बन क्रमशः इलेक्ट्रॉनस्नेही तथा नाभिकस्नेही अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया कर सकते हैं। असंतृप्त सायनों समूह को अपचित भी किया जा सकता है। इन क्रियाशीलताओं पर आधारित कुछ महत्त्वपूर्ण रासायनिक अभिक्रियाएँ नीचे दी गई हैं।

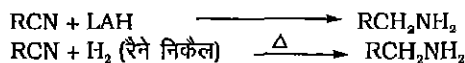
(1) जल-अपघटन: प्रबल जलीय अम्ल अथवा सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ पश्चवाहित करने पर नाइट्राइल, कार्बोक्सिलिक अम्लों में जल-अपघटित हो जाते हैं। दोनों ही अभिक्रियाओं में प्राथमिक ऐमाइड मध्यवर्ती के रुप में बनता है। अम्लीय अवस्थाओं में ऐल्कोहॉल का उपयोग करने पर एस्टर प्राप्त होता है।

$$C_6H_5CN + 6M\ HCl \xrightarrow{\text{पश्चवाहन}} C_6H_5COOH$$

$$C_6H_5CN + 1M \text{ जलीय } NaOH \xrightarrow[H^+]{\text{पश्चवाहन}} C_6H_5COOH$$

$$C_6H_5CN + \text{मेथैनॉल में } HCl(g) \xrightarrow{\text{पश्चवाहन}} C_6H_5{-}C(OCH_3){=}\overset{+}{N}H_2Cl^- \xrightarrow{H_2O} C_6H_5COOCH_3$$

(2) ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रियाः नाभिकस्नेही ग्रीन्यार अभिकर्मक के संकलन के फलस्वरूप, प्रारंभ में निर्मित इमीन व्युत्पन्न जल-अपघटित होकर कीटोन देता है। कीटोन विरचन की यह एक संतोषप्रद विधि है क्योंकि एस्टर ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ आगे अभिक्रिया कर तृतीयक ऐल्कोहॉल बनाते हैं।

$$RCN + CH_3MgBr \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} [RC(CH_3)=\overset{-}{N}\overset{+}{Mg}Br] \xrightarrow{H_2O} RCOCH_3 + Mg\langle^{NH_2}_{Br}$$

(3) अपचयनः नाइट्राइलों के अपचयन के लिए अपेक्षाकृत प्रबल अपचायकों की आवश्यकता होती है। रैने निकैल की उपस्थिति में उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण अथवा लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्रॉइड (LAH) द्वारा अपचयन के फलस्वरूप नाइट्राइल प्राथमिक ऐमीनों में अपचित हो जाते हैं।

$$RCN + LAH \longrightarrow RCH_2NH_2$$
$$RCN + H_2 \text{ (रैने निकैल)} \xrightarrow{\Delta} RCH_2NH_2$$

15.3.7 आइसोसायनाइड (Isocyanides)

ये यौगिक सायनाइडों के समावयवी हैं तथा इनमें -NC अभिलक्षकीय समूह उपस्थित होता है। आइसोसायनाइड समूह में भी एक त्रि-आबंध उपस्थित होता है। परंतु यह एक द्विध्रुवीय स्पीशीज निर्मित करता है जिसमें नाइट्रोजन धनावेशित तथा कार्बन ऋणावेशित ($R-N^+\equiv C^-$) होता है। यह सायनाइड समूह में कार्बन तथा नाइट्रोजन की प्रकृति के विपरीत है।

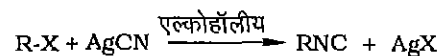
15.3.8 नामपद्धति (Nomenclature)

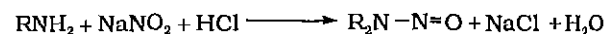
आइसोसायनाइड का नाम प्राप्त करने के संबंधित सायनो/नाइट्राइल यौगिक के नाम में पूर्वलग्न आइसो *(iso)* जोड़ दिया जाता है। अतः CH_3NC का नाम मेथिल आइसोसायनाइड अथवा ऐसीटोआइसोनाइट्राइल है। नामकरण की एक अन्य पद्धति में, ऐल्किल समूह के नाम के साथ कार्बिलऐमीन जोड़ दिया जाताहै। अतः CH_3NC मेथिलकार्बिलऐमीन कहलाता है।

15.3.9 विरचन की विधियाँ

आइसोसायनाइड सामान्यतया ऐल्किल हैलाइडों अथवा प्राथमिक ऐमीनों से प्राप्त किए जाते हैं।

(i) ऐल्किल हैलाइडों से: ऐल्किल हैलाइड को सिल्वर सायनाइड के साथ गरम करने पर Ag^+ हैलाइड आयन को निकालने में सहायता करता है इसमें ऐल्किल आइसोसायनाइड और ऐल्किल सायनाइड का मिश्रण बनता है जिसमें आइसोसायनाइड मुख्य उत्पाद होता है। ध्यान देने योग्य है कि ऐल्काहॉली KCN प्रयुक्त करने पर मुख्यतः ऐल्किल सायनाइड बनता है।

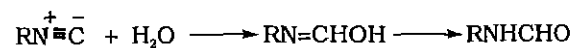
$$R\text{-}X + AgCN \xrightarrow{\text{एल्कोहॉलीय}} RNC + AgX$$

(ii) प्राथमिक ऐमीनों सेः ऐरोमैटिक तथा ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीन, दोनों ही क्लोरोफ़ॉर्म तथा जलीय पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गरम करने पर आइसोनाइट्राइल देते हैं।

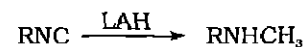
$$RNH_2 + NaNO_2 + HCl \longrightarrow R_2N-N=O + NaCl + H_2O$$

15.3.10 रासायनिक अभिक्रियाएँ

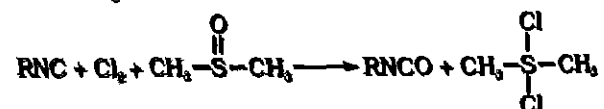
आइसोसायनाइड में पहले इलेक्ट्रॉनस्नेही तथा फिर नाभिकस्नेही का कार्बन पर संकलन होता है जिसके फलस्वरूप ऐसी स्पीशीज निर्मित होती है जिसका आगे रूपांतरण होता है:

$$R\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C} + \overset{+}{E} \longrightarrow R\overset{+}{N}\equiv CE \xrightarrow{Nu} RN=C(Nu)E$$

(i) जल का संकलनः जल का अम्ल-उत्प्रेरित संकलन होने पर ऐल्किल फॉर्मेमाइड व्युत्पन्न बनता है।

$$R\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C} + H_2O \longrightarrow RN=CHOH \longrightarrow RNHCHO$$

(ii) लीथियम ऐलूमिनियम हाइड्राइड (LAH) द्वारा अपचयनः LAH द्वारा अपचयन अथवा उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण करने पर आइसोसायनाइड, *N*-मेथिलऐमीन में अपचित हो जाते हैं।

$$RNC \xrightarrow{LAH} RNHCH_3$$

(iii) ऑक्सीकरणः उपयुक्त ऑक्सीकारक, जैसे HgO, ओजोन अथवा हैलोजेन तथा डाइमेथिल सल्फ़ॉक्साइड (DMSO) द्वारा आक्सीकरण करने पर आइसोसायनाइड, आइसोसायनेट में ऑक्सीकृत हो जाते हैं।

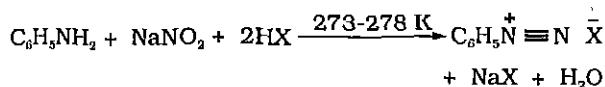
$$RNC + Cl_2 + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-CH_3 \longrightarrow RNCO + CH_3-\underset{Cl}{\overset{Cl}{S}}-CH_3$$

15.4 डाइऐज़ोनियम लवण (Diazonium Salts)

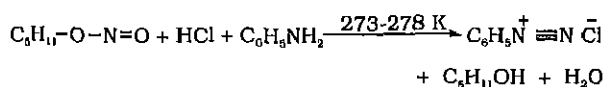
डाइऐज़ोनियम लवणों में $N_2^+X^-$ अभिलक्षकीय समूह ऐरिल

समूह के साथ आबंधित होता है। ये यौगिक कई उपयोगी यौगिकों के संश्लेषण में मध्यवर्ती होते हैं। इनका प्रमुख उपयोग रंजक उद्योग में है।

15.4.1 विरचन की विधियाँ

1. ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन को बर्फ वाले ठंडे जलीय खनिज अम्ल में लेकर सोडियम नाइट्राइड (नाइट्रस अम्ल का स्रोत) द्वारा अभिकृत करने पर डाइऐज़ोनियम लवण निर्मित होते हैं। अस्थायी होने के कारण साधारणतया इन लवणों का संग्रह नहीं किया जाता, अपितु इनको विरचित कर तुरंत उपयोग कर लिया जाता है। प्राथमिक ऐमीन का डाइऐज़ोनियम लवण में परिवर्तन डाइऐज़ोटीकरण कहलाता है।

$$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2HX \xrightarrow{273\text{-}278\,K} C_6H_5\overset{+}{N}\equiv N\ \overset{-}{X} + NaX + H_2O$$

2. ऐल्कोहॉल तथा नाइट्रस अम्ल द्वारा निर्मित नाइट्राइट ऐस्टर का उपयोग भी ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन के साथ अभिक्रिया द्वारा डाइऐज़ोनियम लवण उत्पन्न करने के लिए किया जाता है।

$$C_5H_{11}{-}O{-}N{=}O + HCl + C_6H_5NH_2 \xrightarrow{273\text{-}278\,K} C_6H_5\overset{+}{N}\equiv N\ \overset{-}{Cl} + C_5H_{11}OH + H_2O$$

15.4.2 रासायनिक अभिक्रियाएँ

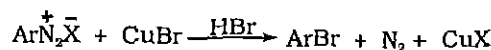
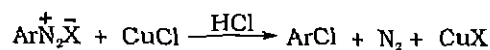
डाइऐज़ोनियम समूह सुगमतापूर्वक हटने वाला समूह (leaving group) है, अतः इस गुण के कारण एक वर्ग की अभिक्रियाओं में इसका प्रतिस्थापन अन्य समूहों द्वारा किया जाता है। यह धनावेशित होने के कारण इलेक्ट्रॉनस्नेही की भांति व्यवहार करता है। अतः दूसरे प्रकार की अभिक्रियाओं में इसकी अभिक्रिया इलेक्ट्रॉन-प्रचुर ऐरोमैटिक यौगिकों के साथ की जाती है जिसके फलस्वरूप ऐज़ो यौगिक प्राप्त होते हैं। उनको शुष्क लवण के रूप में विलगित नहीं किया जाता क्योंकि ऐसा करने पर विस्फोट हो जाता है।

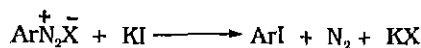
ऐरोमैटिक डाइऐज़ोनियम लवण निम्नलिखित अभिक्रियाएँ करते हैं।

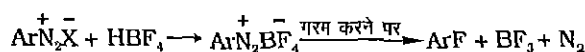
(क) प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ: डाइऐज़ोनियम समूह का प्रतिस्थापन ऐरोमैटिक वलय में F, Cl, Br, CN, H तथा कई अन्य समूह प्रविष्ट कराने की सामान्य विधि है।

1. हैलाइड आयन द्वारा प्रतिस्थापन: ताज़ा विरचित ऐरोमैटिक डाइऐज़ोनियम लवण का विलयन क्यूप्रस क्लोराइड अथवा क्यूप्रस ब्रोमाइड के साथ अभिक्रिया करने पर संगत ऐरिल क्लोराइड अथवा ऐरिल ब्रोमाइड देता है। यह सैंडमेयर अभिक्रिया कहलाती है। वैकल्पिक रूप में यह अभिक्रिया क्यूप्रस हैलाइड के स्थान पर कॉपर चूर्ण तथा HCl अथवा HBr प्रयुक्त कर भी सम्पन्न की जा सकती है।

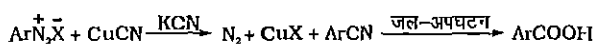
$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} + CuCl \xrightarrow{HCl} ArCl + N_2 + CuX$$

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} + CuBr \xrightarrow{HBr} ArBr + N_2 + CuX$$

ऐरोमैटिक डाइऐज़ोनियम लवण तथा पोटैशियम आयोडाइड अभिक्रिया कर ऐरिल आयोडाइड देते हैं। इसके लिए, क्यूप्रस हैलाइड के उपयोग की आवश्यकता नहीं होती।

$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} + KI \longrightarrow ArI + N_2 + KX$$

फ्लुओराइड आयन द्वारा प्रतिस्थापन भिन्न विधि द्वारा संपन्न किया जाता है। डाइऐज़ोनियम लवण के विलयन में फ्लुओरोबोरिक अम्ल मिलाने पर, डाइऐज़ोनियम फ़्लुओरोबोरेट अवक्षेपित होता है। यह स्थायी होता है तथा इसे पृथक कर लिया जाता है। इसको शुष्क अवस्था में गरम करने पर यह बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड तथा नाइट्रोजन गैस मुक्त कर ऐरिल फ्लुओराइड प्रदान करता है।

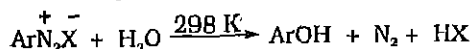
$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} + HBF_4 \longrightarrow Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{BF_4} \xrightarrow{\text{गरम करने पर}} ArF + BF_3 + N_2$$

ऐरिल हैलाइडों के विरचन की यह विधि काफी उपयोगी है। ऐरिल क्लोराइडों तथा ब्रोमाइडों को ऐरोमैटिक यौगिकों के सीधे हैलोजेनीकरण से विरचित करने पर उत्पादों का मिश्रण प्राप्त होता है जिसको विलगित करना कठिन होता है। परंतु डाइऐज़ोनियम लवण विस्थापन विधि में एक शुद्ध-उत्पाद बनता है। इसके अतिरिक्त, इस विधि द्वारा ऐरिल आयोडाइड तथा ऐरिल फ्लुओराइड का विरचन भी संभव है जिनको सीधे हैलोजेनीकरण द्वारा संश्लेषित नहीं किया जा सकता।

2. सायनाइड आयन द्वारा प्रतिस्थापन: ऐरिल डाइऐज़ोनियम लवण क्यूप्रस सायनाइड के साथ अभिक्रिया कर संगत ऐरिल नाइट्राइल बनाते हैं जिनको जल-अपघटित कर कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त किए जा सकते हैं।

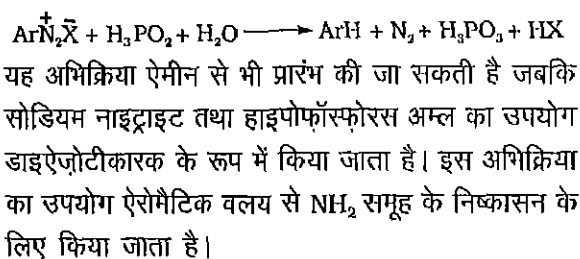
$$Ar\overset{+}{N_2}\overset{-}{X} + CuCN \xrightarrow{KCN} N_2 + CuX + ArCN \xrightarrow{\text{जल-अपघटन}} ArCOOH$$

कार्बोक्सिलिक अम्लों के विरचन की यह विधि ग्रीन्यार अभिकर्मक के कार्बोनेलीकरण की अपेक्षा अधिक उपयोगी है।

3. OH द्वारा प्रतिस्थापन: ऐरोमैटिक डाइऐज़ोनियम लवण को जल द्वारा अथवा अधिक वरीयता से तंनु सल्फ्यूरिक

अम्ल द्वारा अभिकृत करने पर फ़ीनॉल प्राप्त होते हैं। अम्लीय अवस्थाओं में उत्पाद (फ़ीनॉल) के डाइऐजोनियम लवण के साथ युग्मन की प्रवृत्ति कम हो जाती है।

$$Ar\overset{+}{N}_2\overset{-}{X} + H_2O \xrightarrow{298\ K} ArOH + N_2 + HX$$

4. H द्वारा प्रतिस्थापनः डाइऐज़ोनियम समूह को H द्वारा प्रतिस्थापित करने के लिए प्रयुक्त अपचायक अभिकर्मकों में से हाइपोफ़ॉस्फ़ोरस अम्ल का उपयोग अच्छा रहता है। इस अभिक्रिया में नाइट्रोजन मुक्त होती है तथा हाइपोफ़ॉस्फ़ोरस अम्ल फ़ॉस्फ़ोरस अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है।

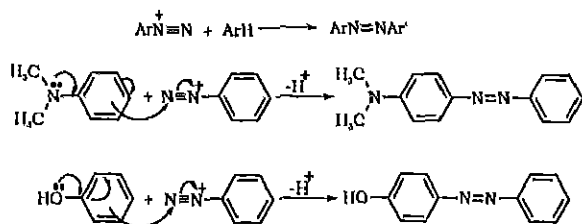
$$Ar\overset{+}{N}_2\overset{-}{X} + H_3PO_2 + H_2O \longrightarrow ArH + N_2 + H_3PO_3 + HX$$

यह अभिक्रिया ऐमीन से भी प्रारंभ की जा सकती है जबकि सोडियम नाइट्राइट तथा हाइपोफ़ॉस्फ़ोरस अम्ल का उपयोग डाइऐज़ोटीकारक के रूप में किया जाता है। इस अभिक्रिया का उपयोग ऐरोमैटिक वलय से NH_2 समूह के निष्कासन के लिए किया जाता है।

(ख) डाइऐज़ोनियम लवणों का युग्मन

ऐज़ो यौगिकों का विरचनः अन्तस्थ नाइट्रोजन पर धनावेश होने के कारण डाइऐज़ोनियम लवण की प्रकृति इलेक्ट्रॉनस्नेही है। यह इलेक्ट्रॉन-दाता समूहों (-OH तथा -NH₂) द्वारा सक्रियित नाभिकस्नेही ऐरोमैटिक यौगिकों (Ar-H) के साथ अभिक्रिया करता है। अतः प्रबल नाभिकस्नेही ऐरोमैटिक डाइऐज़ोनियम लवणों के साथ अभिक्रिया कर रंगीन ऐज़ो यौगिक निर्मित करते हैं। इस प्रकार बने उत्पाद में डाइऐज़ोनियम समूह की नाइट्रोजन विद्यमान रहती है। यह अभिक्रिया **युग्मन (coupling)** कहलाती है तथा यह एक **इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया** है, जैसा कि नीचे दर्शाया गया है।

$$Ar\overset{+}{N}\equiv N + ArH \longrightarrow ArN{=}NAr'$$

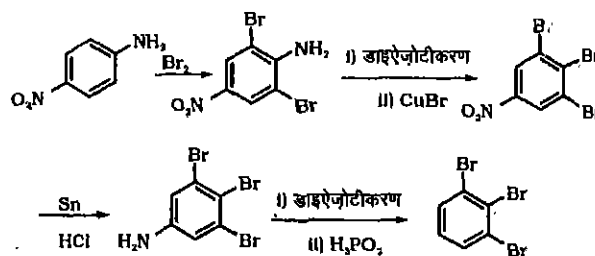
$$(H_3C)_2N-C_6H_5 + \overset{+}{N}{\equiv}N-C_6H_5 \xrightarrow{-H^+} (H_3C)_2N-C_6H_4-N{=}N-C_6H_5$$

$$HO-C_6H_5 + \overset{+}{N}{\equiv}N-C_6H_5 \xrightarrow{-H^+} HO-C_6H_4-N{=}N-C_6H_5$$

15.4.3 डाइऐज़ोनियम लवणों का संश्लेषण कार्बनिक रसायन में महत्त्व

जैसा कि रासायनिक अभिक्रियाओं में प्रदर्शित किया गया है, डाइऐज़ोनियम लवण ऐसे मध्यवर्ती हैं जिनका उपयोग कई वर्गों के कार्बनिक यौगिक, विशेष रूप से शुद्ध अवस्था में ऐरिल हैलाइड संश्लेषित करने के लिए किया जा सकता है, जैसा कि निम्नलिखित प्रयोग में दर्शाया गया है।

1,2,3- ट्राइब्रोमोबेंजीन, जिसको बेंजीन के सीधे ब्रोमीनीकरण द्वारा शुद्ध अवस्था में प्राप्त नहीं किया जा सकता, पैरा-नाइट्रोऐनिलीन से प्रारंभ कर निम्नलिखित अभिक्रिया क्रम द्वारा संश्लेषित किया जा सकता है। यहाँ पर NO_2 तथा NH_2 समूहों के दैशिक प्रभावों का उपयोग किया जाता है। इन समूहों को बाद में निष्कासित कर अंतिम उत्पाद प्राप्त कर लिया जाता है।

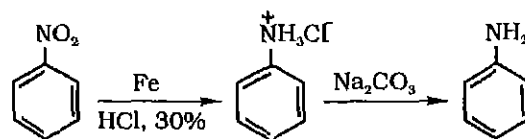
$$O_2N-C_6H_4-NH_2 \xrightarrow{Br_2} \text{2,6-dibromo-4-nitroaniline} \xrightarrow[\text{ii) CuBr}]{\text{i) डाइऐज़ोटीकरण}} O_2N-C_6H_2Br_3$$

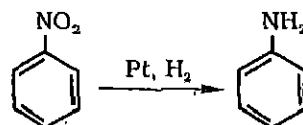
$$\xrightarrow[HCl]{Sn} H_2N-C_6H_2Br_3 \xrightarrow[\text{ii) }H_3PO_2]{\text{i) डाइऐज़ोटीकरण}} C_6H_3Br_3 \text{ (1,2,3-)}$$

15.5 औद्योगिक महत्त्व के कुछ यौगिक

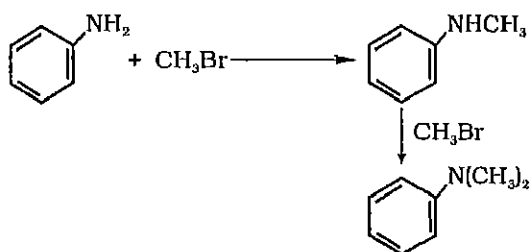
ऐमीन

ऐमीनों का प्रमुख औद्योगिक उपयोग रंजकों तथा संश्लिष्ट रेशों के संश्लेषण में मध्यवर्तियों के रूप में है। इसके अतिरिक्त शरीरक्रियात्मक तथा मनोवैज्ञानिक प्रभावों के कारण इनका उपयोग औषधियों के रूप में भी होता है।

1. ऐनिलीनः यह ऐमीनों में सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण है। इसका उत्पादन नाइट्रोबेंजीन के अपचयन से किया जाता है जिसके लिए अपचायक के रूप में आयरन छीलन तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का उपयोग किया जाता है अथवा उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण द्वारा यह संपन्न होता है

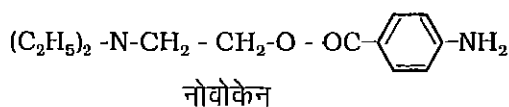
$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[HCl,\ 30\%]{Fe} C_6H_5\overset{+}{N}H_3Cl^- \xrightarrow{Na_2CO_3} C_6H_5NH_2$$

नाइट्रो समूह का उत्प्रेरकी हाइड्रोजनीकरण निकैल अथवा प्लेटिनम के महीन चूर्ण की उपस्थिति में हाइड्रोजन गैस द्वारा प्रभावी ढंग से संपन्न होता है।

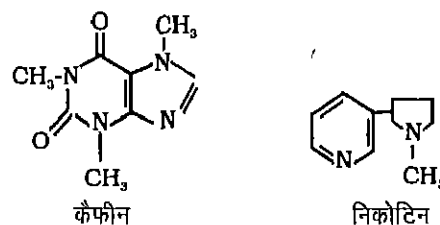
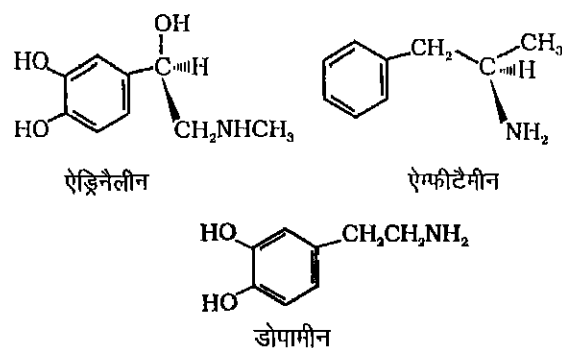
$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Pt,\ H_2} C_6H_5NH_2$$

2. *N,N*-डाइमेथिलऐनिलीन (DMA): इसका उपयोग कई ऐज़ो रंजकों के विरचन के लिए प्रारंभक पदार्थ के रूप में किया जाता है। इससे प्राप्त रंजकों के कुछ उदाहरण, मेथिलऑरेंज, क्रिस्टल वॉयलेट-मैलाकाइट ग्रीन, आदि है। यह तत्परतापूर्वक युग्मित होकर पैरा-ऐजो व्युत्पन्न देता है। *N,N*- डाइमेथिलऐनिलीन का विरचन ऐनिलीन के ब्रोमोमेथेन द्वारा मेथिलीकरण से किया जाता है (खंड 15.2.7)।

$$C_6H_5NH_2 + CH_3Br \longrightarrow C_6H_5NHCH_3 \xrightarrow{CH_3Br} C_6H_5N(CH_3)_2$$

3. 1,6-हेक्सामेथिलीन डाइऐमीन: यह टेरिलीन के उत्पादन के लिए प्रारंभक पदार्थ के रूप में प्रयुक्त होता है (एकक 16)।

4. नोवोकेन: यह प्रोकेन भी कहलाता है। यह 1905 में विकसित किया गया तथा इसका उपयोग स्थानीय निश्चेतक के रूप में होता है। इसमें एक प्राथमिक तथा एक तृतीयक ऐमीनों समूह हैं।

$$(C_2H_5)_2\text{-N-}CH_2\text{-}CH_2\text{-O-OC-}C_6H_4\text{-}NH_2$$

नोवोकेन

नाइट्रोजन युक्त अनेक यौगिक, जो क्षारक की भाँति कार्य करते हैं, प्राकृतिक रूप में प्राप्य हैं। इन यौगिकों में नाइट्रोजन प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक एमीनों समूह के रूप में उपस्थित हो सकती है। अधिकांश ऐल्केलॉयड प्रबल शरीर क्रियात्मक प्रभाव दर्शाते हैं। कैफीन, जो केंद्रीय तंत्रिका तंत्र उद्दीपक है (चाय की पत्तियों, कॉफी बीज, कोला दृढ़फल (nut) में उपस्थित) तथा निकोटिन (तंबाकू पौधे में उपस्थित), ऐट्रोपीन (ऐट्रोपा बैलाडोना में उपस्थित) तथा कोकीन (ऐरिथ्रोजाइलम कोका में उपस्थित) ऐल्केलयॉडों के कुछ प्रमुख उदाहरण हैं। **निकोटिन कम मात्रा में उद्दीपक है, परंतु इसको अधिक मात्रा में लेने पर यह अवसाद, मितली तथा उल्टी उत्पन्न करती है।** ऐट्रोपीन एक तीव्र विष है। इसके 0.5–1.0% सांद्रता के विलयन का उपयोग परीक्षण के लिए आँख की पुतली के विस्फारण (dilating) के लिए किया जाता है। निम्न सांद्रता में कोकीन थकान दूर करता है तथा मानसिक सक्रियता बढ़ाता है। परंतु इसका लम्बे समय तक उपयोग करने पर व्यक्ति इसका आदी हो जाता है तथा अकसर गहरे अवसाद में डूब जाता है।

कैफीन निकोटिन

अनेक औषधीय तथा जैविक महत्त्वपूर्ण यौगिक ऐमीन हैं। कुछ उदाहरण नीचे दिए गए हैं:

ऐड्रिनैलीन ऐम्फीटैमीन

डोपामीन

ऐड्रिनैलीन एक हार्मोन है जो प्राणी द्वारा खतरा अनुभव करने पर मुक्त होता है। यह रक्त दाब बढ़ाता है तथा फेफड़ों के कपाटों को चौड़ा कर देता है। ये सब प्रभाव प्राणी को खतरे का सामना करने के लिए अथवा वहाँ से दूर भागने के लिए तैयार करते हैं। **ऐम्फीटैमीन** एक प्रबल **उद्दीपक** है। **डोपामीन** द्वारा मस्तिष्क में तंत्रिका संचारी इसके स्तर में असामान्यता उत्पन्न होने पर कई मनोवैज्ञानिक विकार उत्पन्न हो जाते हैं। इसके अतिरिक्त गति, प्रेरण तथा बोधनशीलता को भी नियमित करने में डोपामीन की महत्त्वपूर्ण भूमिका है।

नाइट्रोजन युक्त दो महत्त्वपूर्ण विस्फोटक, ट्राइनाइट्रोटालूईन (TNT) तथा ग्लिसरॉल ट्राइनाइट्रेट हैं।

ट्राइनाइट्रोटालूईन (TNT) एवं टालूईन को नाइट्रिक अम्ल तथा सल्फ्यूरिक अम्ल के मिश्रण द्वारा अभिकृत कर विरचित किया जाता है। **ग्लिसरिल ट्राईनाइट्रेट** (एकक 13) डाइनामाइट का एक संघटक है जिसको ग्लिसरॉल पर सांद्र नाइट्रिक अम्ल की अभिक्रिया से प्राप्त करते हैं।

सारांश

नाइट्रो यौगिक सुगमतापूर्वक शुद्ध अवस्था में प्राप्त किए जा सकते हैं। नाइट्रो समूह आबंधित ऐल्किल अथवा ऐरिल समूह तथा उनमें उपस्थित अभिलक्षकीय समूहों की क्रियाशीलता प्रभावित करता है। अतः फ़ीनॉल की अम्लता तथा नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन के प्रति ऐरिल हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता उनकी ऑर्थो/पैरा स्थिति में नाइट्रो समूह उपस्थित होने की दशा में बढ़ जाती है। ऐलिफ़ैटिक नाइट्रो यौगिकों में कार्ब ऋणायन सुगमतापूर्वक उत्पन्न किया जा सकता है जिनसे विभिन्न अभिक्रियाओं के माध्यम से कीटोन सहित कई प्रकार के यौगिक संश्लेषित किए जा सकते हैं।

ऐमीन, जिनको साधारणतया नाइट्रो यौगिकों, हैलाइडों, कीटोनों, ऐमाइडों, इमाइडों आदि से विरचित किया जाता है हाइड्रोजन-आबंधन दर्शाते हैं जो उनके भौतिक गुणों को प्रभावित करता है। ऐल्किल ऐमीनों में, इलेक्ट्रॉनदाता, त्रिविमी तथा H- आबंधन का संयुक्त प्रभाव प्रोटॉनी ध्रुवीय माध्यम में संगत अमोनियम धनायनों के स्थायित्व को प्रभावित करता है जिसके कारण उनकी (ऐमीनों की) आपेक्षिक क्षारकता, प्रभावित होती है। ऐरोमैटिक ऐमीनों में, इलेक्ट्रॉन मुक्त करने वाले तथा इलेक्ट्रॉन अपनयक समूह उनकी क्षारकता को क्रमशः बढ़ाते अथवा घटाते हैं। ऐमीन दुर्बल क्षारक हैं। ऐमीनों की अभिक्रियाएँ नाइट्रोजन पर असहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म की उपलब्धता द्वारा नियंत्रित होती हैं। ये अभिक्रियाएँ ऐमीन पर इलेक्ट्रॉनस्नेही के आक्रमण से प्रारंभ होती हैं तथा आगे रूपांतरण द्वारा अंत में उत्पाद प्रदान करती हैं। प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनों में विभेद तथा उनका विलगन, N पर उपस्थित हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या का अभिक्रिया की प्रकृति पर प्रभाव तथा उत्पादों की प्रकृति के आधार पर किया जाता है। ऐमीनों तथा ऐसीटिलऐमीनों समूह ऐरोमैटिक वलय की इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मकों के प्रति अभिक्रियाशीलता में वृद्धि करते हैं।

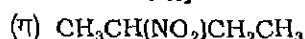
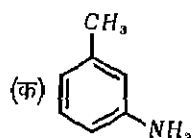
कार्बनिक सायनाइडों का उपयोग सावधानीपूर्वक किया जाना चाहिए। इस वर्ग का प्रथम सदस्य, ऐसीटोनाइट्राइल कार्बनिक अभिक्रियाओं के लिए एक उपयोगी विलायक है। इन्हें साधारणतया हैलाइडों, कीटोनों, ऐमाइडों तथा डाइऐज़ोनियम लवणों से प्राप्त किया जाता है तथा ये नाभिकस्नेही अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया करते हैं। इनकी *ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया से कीटोन संश्लेषण विधि विशेष रूप से उपयोगी है*। नाइट्राइल के ऐल्फा कार्बन पर कार्ब-ऋणायन उत्पन्न कर उसकी अभिक्रिया इलेक्ट्रॉनस्नेही अभिकर्मकों के साथ की जाती है। आइसोसायनाइडों को हैलाइडों अथवा प्राथमिक ऐमीनों से सुगमतापूर्वक विरचित किया जा सकता है तथा ये पहले आइसोसायनाइड कार्बन पर इलेक्ट्रॉनस्नेही के साथ अभिक्रिया करते हैं, तत्पश्चात् नाभिकस्नेही के साथ अभिक्रिया होती है।

ऐरिल डाइऐज़ोनियम लवण साधारणतया ऐरोमैटिक ऐमीनों से विरचित किए जाते हैं। इनका डाइऐज़ोनियम समूह विभिन्न नाभिकस्नेहियों द्वारा प्रतिस्थापित कर ऐरिल हैलाइड, सायनाइड, फ़ीनॉल आदि प्राप्त किए जा सकते हैं। इसके अतिरिक्त इनके माध्यम से ऐमीनों समूह का अपचायक विलुप्तिकरण भी संभव हैं। इस प्रकार, ये उपयोगी कार्बनिक संश्लेषक अभिकर्मक हैं। ऐरिल डाइऐज़ोनियम लवणों के फ़ीनॉल तथा ऐमीनों के साथ युग्मन के फलस्वरूप रंजकों का महत्त्वपूर्ण वर्ग प्राप्त होता है। नाइट्रोजन युक्त अभलक्षकीय समूह वाले यौगिकों के कई औद्योगिक महत्त्व हैं जिसमें औषध रसायन तथा रंजक प्रमुख हैं।

अभ्यास

15.1 निम्नलिखित यौगिकों के सामान्य तथा आई.यू.पी.ए.सी. नाम दीजिए।

(क) (ख) $O_2NCH_2CH_2OH$

(ग) $CH_3CH(NO_2)CH_2CH_3$

15.2 निम्नलिखित यौगिकों की संरचनाएँ लिखिए।

(क) टी.एन.टी. (ख) पिक्रिक अम्ल

(ग) पैरा-नाइट्रोटॉलूईन (घ) ऐजॉक्सीबेंजीन

(च) बेंजीनडाइऐज़ोनियम क्लोराइड (छ) सल्फ़ैनिलिक अम्ल

15.3 क्या कारण है कि नाइट्रो यौगिकों के क्वथनांक लगभग समान आण्विक द्रव्यमान के हाइड्रोकार्बनों की अपेक्षा काफी उच्च होते हैं।

15.4 आप ऐनिलीन से पैरा-नाइट्रोऐनिलीन का विरचन किस प्रकार करेंगे?

15.5 समझाइए कि जब ऐनिलीन सल्फ्यूरिक अम्ल तथा नाइट्रिक अम्ल के मिश्रण के साथ अभिक्रिया करती है तो क्या होता है ?

15.6 उदासीन अवस्थाओं में नाइट्रोबेंजीन ऐनिलीन में किस प्रकार परिवर्तित की जाती है?

15.7 स्पष्ट कीजिए कि नाइट्रोबेंज़ीन का नाइट्रिक अम्ल तथा सल्फ्यूरिक अम्ल के मिश्रण द्वारा नाइट्रोकरण करने पर केवल मेटा-डाइनाइट्रोबेंजीन क्यों बनाती है?

15.8 ऐसीटैल्डिहाइड से आप 1-नाइट्रोप्रोपीन-1 का विरचन किस प्रकार करेंगे?

15.9 आप 2-नाइट्रोप्रोपेन को ऐसीटोन में किस प्रकार परिवर्तित करेंगे?

15.10 स्पष्ट कीजिए कि पैरा-नाइट्रोक्लोरोबेंजीन का नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन क्लोरोबेंजीन की अपेक्षा सुगम क्यों होता है?

15.11 निम्नलिखित यौगिकों की संरचनाएँ लिखिए:

(क) ब्यूटिरोनाइट्राइल (ख) फ़ेनिलऐसीटोनाइट्राइल (ग) प्रोपिलकार्बिलऐमीन

15.12 कार्बनिक अभिक्रियाओं के लिए विलायक के रूप में ऐसीटोनाइट्राइल का चुनाव वरीयतापूर्वक क्यों किया जाता है?

15.13 किसी कार्बोनिल यौगिक की जलीय KCN के साथ अभिक्रिया में खनिज़ अम्ल की भूमिका स्पष्ट कीजिए।

15.14 यद्यपि कीटोन ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया कर तृतीयक ऐल्कोहॉल बनाता है, परंतु नाइट्राइल की ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ कीटोन बनता है, ऐसा क्यों है, स्पष्ट कीजिए।

15.15 आप ऐसीटोनाइट्राइल को प्रोपिओनाइट्राइल में किस प्रकार परिवर्तित करेंगे?

15.16 किस प्रकार आइसोसायनाइड के एक ही कार्बन पर इलेक्ट्रॉनस्नेही तथा नाभिकस्नेही की अभिक्रिया होती है? एक उदाहरण दीजिए।

15.17 आप बेंजोनाइट्राइल को किस प्रकार ऐसीटोफ़ीनोन ($C_6H_5COCH_3$) में परिवर्तित करेंगे?

15.18 निम्नलिखित यौगिकों की संरचनाएँ लिखिए:

(क) *N*-आइसोप्रोपिल ऐनिलीन (ख) पैरा-टॉलडीन (ग) तृतीयक-ब्यूटिलऐमीन

15.19 निम्नलिखित समूहों के यौगिकों को उनकी क्षारकीय प्रबलता के क्रम में लिखिए।

(क) एथिलऐमीन, अमोनिया, तथा ट्राइएथिलऐमीन

(ख) ऐनिलीन, पैरा-नाइट्रोऐनिलीन, पैरा-टॉलुडीन

15.20 प्राथमिक ऐल्किल हैलाइड से आप किस प्रकार शुद्ध प्राथमिक ऐमीन का विरचन करेंगे?

15.21 आप किसी ऐल्किल हैलाइड को ऐसी प्राथमिक ऐमीन में किस प्रकार परिवर्तित करोगे जिसमें पूर्ववर्ती ऐल्किल हैलाइड की अपेक्षा एक कार्बन अधिक हो?

15.22 आप किसी कार्बोक्सिलिक अम्ल को ऐसी ऐमीन में किस प्रकार परिवर्तित करोगे जिसमें पूर्ववर्ती कार्बोक्सिलिक अम्ल की अपेक्षा एक कार्बन कम हो?

15.23 जलीय विलयन में प्राप्त K_b क्रम : $Et_2NH > Et_3N > EtNH_2$, को स्पष्ट कीजिए।

15.24 गैसीय प्रावस्था में $EtNH_2$, Et_2NH, Et_3N की क्षारकता प्रबलता का क्या क्रम होगा, स्पष्ट कीजिए।

15.25 ऐमीन समतुल्य ऐल्कोहॉलों की अपेक्षा दुर्बल अम्लीय क्यों होते हैं?

15.26 प्राथमिक ऐमीन तृतीयक ऐमीनों की अपेक्षा उच्च क्वाथी क्यों होती है?

15.27 ऐरोमैटिक ऐमीन ऐलिफ़ैटिक ऐमीनों की अपेक्षा दुर्बल क्षारक क्यों होते हैं?

15.28 आप यह किस प्रकार ज्ञात कर सकते हैं कि दी गई ऐमीन प्राथमिक ऐमीन है? परीक्षण में प्रयुक्त रासायनिक अभिक्रिया के लिए समीकरण लिखिए।

15.29 प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनों के मिश्रण को किस प्रकार विलगित किया जा सकता है? इस विधि में अंतर्निहित रासायनिक अभिक्रियाओं को लिखिए।

15.30 ऐरोमैटिक तथा ऐलिफ़ैटिक तृतीयक ऐमीन नाइट्रस अम्ल के साथ किस प्रकार अभिक्रिया करती हैं ?

15.31 ऐलिफ़ैटिक प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐमीन नाइट्रस अम्ल के साथ किस प्रकार अभिक्रिया करती हैं ?

15.32 स्पष्ट कीजिए कि किस प्रकार ऐमीनों के N पर हाइड्रोजन की उपस्थिति या अनुपस्थिति उनकी नाइट्रस अम्ल के साथ अभिक्रिया को प्रभावित करती है ?

15.33 आप ऐसीटैल्डिहाइड से एथिलऐमीन किस प्रकार विरचित करेंगे?

15.34 ऐरोमैटिक इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन के प्रति ऐमीनो समूह आर्थो, पैरा-दैशिक है। ऐनिलीन के नाइट्रोकरण पर मेटा-नाइट्रोऐनिलीन की काफी मात्रा क्यों बनती है?

15.35 मृदु अवस्थाओं में भी ऐनिलीन का ब्रोमीनीकरण करने पर 2,3,5-ट्राइब्रोमोऐनिलीन शीघ्रतापूर्वक क्यों बनती है?

15.36 आप पैरा-टॉलुडीन को 2-ब्रोमो-4-मेथिलऐनिलीन में किस प्रकार परिवर्तित कर सकते हैं?

15.37 आप ऐनिलीन को आयोडोबेंजीन में किस प्रकार परिवर्तित कर सकते हैं?

15.38 आप ऐनिलीन से बेंजोनाइट्राइल किस प्रकार प्राप्त कर सकते हैं?

15.39 ऐमीन की अपेक्षा ऐमाइड अधिक अम्लीय क्यों है?

एकक 16

बहुलक
(POLYMERS)

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप :

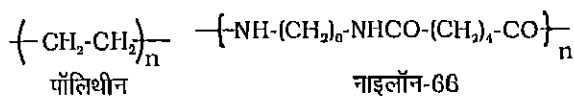
- कुछ सरल लघु अणु जिन्हें एकलक कहते हैं, बार-बार संकलन अथवा संघनन अभिक्रिया करके उच्च आण्विक द्रव्यमान की स्पीशीज बनाते हैं, जिन्हें बृहदणु अथवा बहुलक कहते हैं, ऐसा समझ सकेंगे।
- विभिन्न विधियों द्वारा बहुलकों के विरचन के विषय में सीखेंगे।
- दैनिक प्रयोग में आने वाली विभिन्न वस्तुएँ बहुलकों द्वारा निर्मित होती हैं, यह जान पाएँगे।

"सहबहुलकीकरण (Copolymerization) का प्रयोग प्रकृति द्वारा पॉलीपेप्टाइडों में किया गया है जिनमें विभिन्न प्रकार के 20 ऐमीनों अम्ल पाए जाते हैं। रसायनज्ञ इस क्षेत्र में अभी भी बहुत पीछे हैं, परंतु अब दो एकलकों (Monomers) वाले सहबहुलक अथवा तीन एकलकों वाले त्रिलक (Trimer) व्यापक तौर पर बनाए जा रहे हैं।"

बहुलक, बृहत् आकार के अपेक्षाकृत उच्च आण्विक द्रव्यमान के अणु हैं, जिनका हमारे दैनिक जीवन में अत्यधिक उपयोग होता है। इन्हें छोटे अणुओं को बहुत अधिक संख्या में आपस में संयुक्त कर प्राप्त किया जाता है। संरचनात्मक रूप में उनकी विशिष्टता अनेक आण्विक इकाईयों की पुनरावर्ती है, जो रैखिक शृंखलाएँ बनाती हैं अथवा एक अनुप्रस्थ-बंधन निर्मित करती हैं। किसी यौगिक M के n अणु आपस में रैखिक क्रम में संयुक्त होकर $x\text{–}M\text{–}(M)_{n-2}-M-y$ बहुलक देते हैं। अंतस्थ इकाईयों, अर्थात् M-x और M-y पर बंधों की प्रकृति बहुलक संश्लेषण के लिए प्रयुक्त अभिक्रिया के प्रकार पर निर्भर करती हैं।

प्रारंभिक पदार्थों से बहुलक के विरचन की क्रिया **बहुलकीकरण** (Polymerisation) कहलाती है और लघु अणु जो एक-दूसरे से संयुक्त होकर बहुलक निर्मित करते हैं, **एकलक** (Monomers) कहलाते हैं। कोई बहुलक एक अथवा एक से अधिक यौगिकों के बहुलकीकरण द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। उदाहरणस्वरूप, पॉलिथीन केवल एक यौगिक, एथिलीन (एथीन) के बहुलकीकरण से प्राप्त होती है, जबकि नाइलॉन-66 दो यौगिकों, $H_2N\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH_2$ (हैक्सामेथिलीनडाइऐमीन) और $HOOC\ (CH_2)_4\ COOH$ (ऐडिपिक अम्ल) के बहुलकीकरण से प्राप्त होती है।

$$\left[CH_2\text{-}CH_2 \right]_n \qquad \left[NH\text{-}(CH_2)_6\text{-}NHCO\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO \right]_n$$

पॉलिथीन   नाइलॉन-66

16.1 बहुलकों का वर्गीकरण

16.1.1 उपलब्धता के स्रोत के आधार पर वर्गीकरण

1. प्राकृतिक बहुलक

ये पौधों और प्राणियों में पाए जाते हैं और जीवन के लिए अत्यंत आवश्यक हैं। उदाहरण के लिए, प्राणियों के शरीर

का अधिकांश भाग प्रोटीनों द्वारा निर्मित है, न्यूक्लीक अम्ल आण्विक स्तर पर आनुवंशिकता को निर्धारित करते हैं, सेलुलोस भोजन, कपड़ा और निवास हेतु गृह प्रदान करता है (एकक 17) और रबर से दैनिक उपयोग की विभिन्न वस्तुएँ बनाई जा सकती हैं।

2. अर्ध-संश्लिष्ट बहुलक

इन्हें बहुधा प्राकृतिक बहुलकों के रासायनिक रूपांतरणों द्वारा प्राप्त किया जाता है। उदाहरणस्वरूप, सेलुलोस सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में ऐसीटिक ऐनहाईड्राइड द्वारा ऐसिटिलीकृत होकर सेलुलोस डाइऐसीटेट प्रदान करता है, जिसका उपयोग धागे और अन्य पदार्थ जैसे – फिल्म, कांच आदि बनाने के लिए किया जाता है। वल्कनित रबर के गुणधर्म अधिक उन्नत होते हैं, जिसका उपयोग टायर आदि बनाने के लिए किया जाता है। गनकॉटन, जो सेलुलोस नाइट्रेट है, विस्फ़ोटक बनाने के लिए प्रयुक्त होता है।

3. संश्लिष्ट बहुलक

अब अनेक मानव-निर्मित बहुलक उपलब्ध हैं। इनमें रेशे, प्लास्टिक और संश्लिष्ट रबर आदि सम्मिलित हैं। इनके विविध उपयोग, जैसे – वस्त्रों, बिजली की फिटिंग, आँखों के लेंस और लकड़ी तथा धातुओं के प्रतिस्थापियों के रूप में हैं।

16.1.2 बहुलकीकरण की प्रणाली के आधार पर वर्गीकरण

1. समबहुलक तथा सहबहुलक

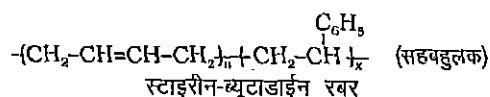
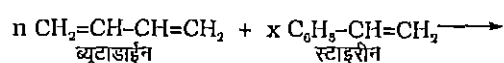
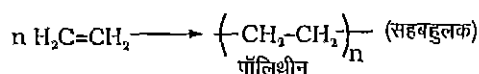
बहुलक जो केवल एक ही एकलकी रासायनिक स्पीशीज़ के बहुलकीकरण से बनाए जाते हैं, **समबहुलक** (homopolymers) कहलाते हैं। परंतु जब बहुलक दो अथवा दो से अधिक भिन्न एकलकों के बहुलकीकरण से प्राप्त किए जाते हैं, उन्हें **सहबहुलक** (copolymers) कहते हैं। ऐथिलीन से बनी पॉलिथीन एक समबहुलक है, जबकि स्टाइरीन और ब्यूटाडाईन के बहुलकीकरण से सहबहुलक प्राप्त होता है, जिसे स्टाइरीन-ब्यूटाडाईन रबर कहते हैं।

$$n\,H_2C{=}CH_2 \longrightarrow \left(-CH_2-CH_2-\right)_n \quad \text{(सहबहुलक)}$$

पॉलिथीन

$$n\,CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + x\,C_6H_5{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$$

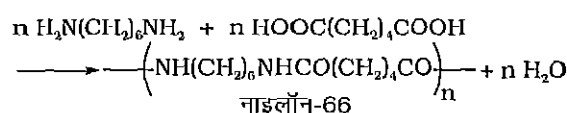
ब्यूटाडाईन स्टाइरीन

$$-(CH_2-CH{=}CH-CH_2)_m-(CH_2-\underset{}{\overset{C_6H_5}{CH}})_x- \quad \text{(सहबहुलक)}$$

स्टाइरीन-ब्यूटाडाईन रबर

2. संकलन और संघनन बहुलक

संश्लिष्ट बहुलकों को उनके विरचन की विधि के अनुसार भी, संकलन बहुलकों तथा संघनन बहुलकों में वर्गीकृत किया जाता है। संकलन बहुलक, बहु-आबंधों युक्त एकलक अणुओं के मध्य अभिक्रिया के फलस्वरूप बनते हैं। एथिलीन अणुओं के आपस में संकलन द्वारा बनी पॉलिथीन तथा स्टाइरीन और ब्यूटाडाईन की संकलन अभिक्रिया द्वारा निर्मित स्टाईरीन-ब्यूटाडाईन रबर संकलन बहुलक हैं। दूसरी ओर संघनन बहुलक, एकलक इकाईयों के संघनन से प्राप्त होते हैं, जिसमें छोटे अणुओं, जैसे जल, अमोनिया, ऐल्कोहॉल आदि का विलोपन होता है। नाइलॉन-66, हैक्सामेथिलीन डाइऐमीन और ऐडिपिक अम्ल के संघनन द्वारा बनती है, (देखें उपखंड 16.2.2)।

$$n\,H_2N(CH_2)_6NH_2 + n\,HOOC(CH_2)_4COOH \longrightarrow \left(-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO-\right)_n + n\,H_2O$$

नाइलॉन-66

उदाहरण 16.1

$-(CH_2-CH(C_6H_5))_n-$, एक समबहुलक है या सहबहुलक? क्या यह एक संकलन बहुलक है अथवा संघनन बहुलक?

हल

यह एक समबहुलक है जो स्टाइरीन $C_6H_5{-}CH{=}CH_2$ एकलक से प्राप्त होता है क्योंकि एकलक में एक द्वि-आबंध है, अतः यह एक संकलन बहुलक बनाता है।

16.1.3 आण्विक बलों पर आधारित वर्गीकरण

बहुलकों को उनके मध्य उपस्थित अंतःअणुक बलों के परिमाण के आधार पर निम्नलिखित चार वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है:

(i) प्रत्यास्थ बहुलक [(इलैस्टोमर) Elastomers]

इलैस्टोमरों में बहुलक शृंखलाएँ आपस में दुर्बलतम अंतरा-अणुक बलों द्वारा जुड़ी होती हैं। इन दुर्बल बलों के कारण बहुलक का तनन संभव होता है अर्थात् उसे खींचा जा सकता है। शृंखलाओं के मध्य कुछ अनुप्रस्थ बंध प्रविष्ट कराने पर प्रयुक्त बल हटाने के बाद, बहुलक अपनी पूर्व अवस्था में आ जाता है, जैसे कि वल्कनित रबर में होता है।

(ii) रेशे (Fibres)

रेशे बनाने के लिए प्रयुक्त बहुलकों में उच्च माड्यूलस (modulus) और उच्च तनन-सामर्थ्य (tensile strength) होती है। ऐसा प्रबल अंतरा-अणुक बलों, जैसे हाइड्रोजन आबंधन के कारण होता है, जो उदाहरणस्वरूप पॉलिऐमाइडों (नाइलॉन-66) में उपस्थित होते हैं। इन प्रबल बलों के कारण शृंखलाएँ सुसंकुलित (close packing of chains) हो जाती हैं, जो बहुलक को क्रिस्टलीय प्रकृति प्रदान करती है। परिणामस्वरूप, इन बहुलकों के गलनांक सुस्पष्ट होते हैं।

(iii) तापसुघट्य (Thermoplastics)

तापसुघट्य बहुलकों में उपस्थित अंतरा-अणुक आकर्षण बलों का परिमाण इलैस्टोमरों और रेशों में उपस्थित बलों का मध्यवर्ती होता है। इसके परिणामस्वरूप इन बहुलकों को गर्म करके आसानी से सांचे में ढाला जा सकता है। तापसुघट्य बहुलकों में शृंखलाओं के मध्य अनुप्रस्थ बंधन उपस्थित नहीं होता है। तापसुघट्य बहुलकों के कुछ सामान्य उदाहरण हैं – पॉलिएथिलीन, पॉलिस्टाइरीन, इत्यादि।

(iv) ताप दृढ़ बहुलक (Thermosetting polymers)

ये बहुलक साधारणतः अपेक्षाकृत निम्न आण्विक द्रव्यमान के अर्ध-तरल बहुलकों से संश्लेषित किए जाते हैं। जिन्हें सांचों में डालकर गरम करने पर अगलनीय (infusible) और अविलेय दृढ़ पदार्थ बनाते हैं। यह विभिन्न बहुलक शृंखलाओं के मध्य अत्यधिक अनुप्रस्थ बंधन के कारण होता है, जिसके फलस्वरूप आबंधों का त्रिविम जाल निर्मित हो जाता है (बैकेलाइट)।

16.2 बहुलकीकरण की सामान्य विधियाँ (General Methods of Polymerization)

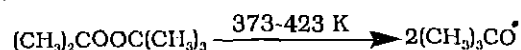
साधारणतया बहुलकों के विरचन की दो मुख्य विधियाँ – संकलन बहुलकीकरण (16.2.1) और संघनन बहुलकीकरण (16.2.8) हैं।

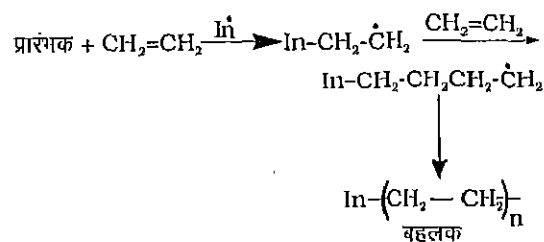
16.2.1 संकलन बहुलकीकरण (Addition Polymerisation)

जब किसी एक एकलक अथवा विभिन्न एकलकों के अणु आपस में सरल संकलन द्वारा बहुलक बनाते हैं तो इस प्रक्रिया को संकलन बहुलकीकरण (addition polymerisation) कहते हैं। इसमें प्रयुक्त एकलक असंतृप्त यौगिक, जैसे ऐल्कीन ऐल्काडाईन और उनके व्युत्पन्न होते हैं। यह बहुलकीकरण या तो मूलकों अथवा आयनिक स्पीशीज़ जैसे कार्ब-ऋणायन और कार्ब-धनायन के माध्यम से संपन्न होता है। यह प्रक्रिया **शृंखला वृद्धि बहुलकीकरण** (chain growth polymerisation) भी कहलाती है क्योंकि इसके अंतर्गत विभिन्न चरणों में शृंखला की लंबाई में वृद्धि होती है और इसके प्रत्येक चरण में अभिक्रियाशील मध्यवर्ती निर्मित होता है, जो *शृंखला की वृद्धि के अगले चरण में* प्रयुक्त होता है। इन मुक्त मूलक और आयनी संकलन बहुलकीकरणों का विवरण नीचे दिया गया है।

16.2.2 मुक्त मूलक संकलन बहुलकीकरण

इस विधि द्वारा कई प्रकार के असंतृप्त यौगिकों, ऐल्कीनों अथवा डाईनों और उनके व्युत्पन्नों का बहुलकीकरण किया जाता है। एथिलीन का बहुलकीकरण मूलकों के माध्यम से होता है – जो प्रारंभकों (initiators) द्वारा उत्पन्न किए जाते हैं। *प्रारंभक ऐसे अणु हैं, जो अपघटित होकर सुगमतापूर्वक मूलक देते हैं।* तृतीयक ब्यूटिल परऑक्साइड का उपयोग साधारणतया प्रारंभक के रूप में किया जाता है क्योंकि यह मृदु अवस्थाओं में अपघटित होकर तृतीयक ब्यूटॉक्साइड मूलक देता है।

$$(CH_3)_2COOC(CH_3)_3 \xrightarrow{373\text{-}423\ K} 2(CH_3)_3C\dot{O}$$

यहाँ अभिक्रियाशील मध्यवर्ती एक मुक्त मूलक है जो एकलक अणु से संयोग कर बृहद् आकार का एक नया मुक्त मूलक बनाता है। इसी तरह की प्रक्रियाएँ आयनी संकलन बहुलकीकरण में भी होती है, जिनमें अभिक्रियाशील मध्यवर्ती कार्ब-ऋणायन अथवा कार्ब-धनायन होते हैं। इन दो प्रकार की प्रक्रियाओं को आगे विस्तार से स्पष्ट किया गया है।

$$\text{प्रारंभक} + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{\dot{In}} In\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}H_2 \xrightarrow{CH_2=CH_2} In\text{-}CH_2\text{-}CH_2CH_2\text{-}\dot{C}H_2 \longrightarrow \underset{\text{बहुलक}}{In\text{-}(CH_2-CH_2)_n\text{-}}$$

(क) वाइनिल बहुलकीकरण

अधिकांश व्यवसायिक संकलन बहुलक वाइनिल बहुलक हैं, जिन्हें ऐल्कीनों और उनके व्युत्पन्नों, $\underset{|\atop G}{CH_2{=}CH}$ से प्राप्त

किया जाता है। इस प्रकार का बहुलकीकरण एकलक को प्रारंभक की बहुत कम मात्रा के साथ गरम कर अथवा उस पर प्रकाश डालकर किया जाता है। बहुलकीकरण की प्रक्रिया का आरंभ प्रारंभक द्वारा बने मूलक के ऐल्कीन के द्वि-आबंध पर संकलन द्वारा होता है, जिससे एक नया मूलक निर्मित होता है। इन पदों को शृंखला प्रारंभिक पद भी कहते हैं। जब यह मूलक ऐल्कीन के साथ अभिक्रिया करता है तो एक और बृहद् मूलक उत्पन्न होता है। नए और बृहद् मूलकों की अभिक्रिया द्वारा इस अनुक्रम की पुनरावृत्ति से अभिक्रिया आगे बढ़ती है। अतः इन पदों को शृंखला-संचरण पद कहते हैं। अंत में एक स्थिति ऐसी आती है कि इस प्रकार निर्मित उत्पाद-मूलक दूसरे मूलक के साथ अभिक्रिया कर बहुलक-उत्पाद बनाता है। इस पद को शृंखला समापन पद कहते हैं। वाइनिल एकलकों के मूलक बहुलकीकरण की सामान्य प्रक्रिया नीचे प्रदर्शित की गई है।

शृंखला प्रारंभक पद

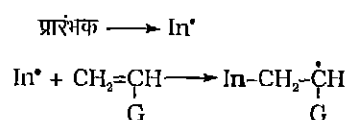
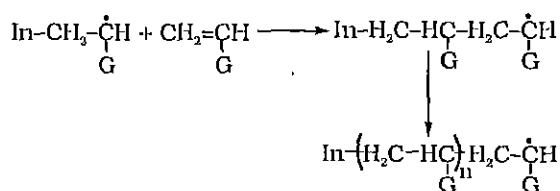
$$\text{प्रारंभक} \longrightarrow In^{\bullet}$$

$$In^{\bullet} + CH_2{=}\underset{G}{CH} \longrightarrow In{-}CH_2{-}\underset{G}{\dot{C}H}$$

शृंखला संचरण पद

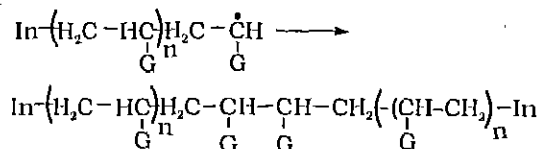
$$In{-}CH_2{-}\underset{G}{\dot{C}H} + CH_2{=}\underset{G}{CH} \longrightarrow In{-}H_2C{-}\underset{G}{HC}{-}H_2C{-}\underset{G}{\dot{C}H}$$

$$\downarrow$$

$$In{-}(H_2C{-}\underset{G}{HC})_n{-}H_2C{-}\underset{G}{\dot{C}H}$$

शृंखला समापन के लिए ये मुक्त मूलक विभिन्न प्रकार से संयोजित होकर बहुलक बनाते हैं। शृंखला समापन की एक प्रणाली नीचे दिखाई गई है :

शृंखला समापन पद

$$In{-}(H_2C{-}\underset{G}{HC})_n{-}H_2C{-}\underset{G}{\dot{C}H} \longrightarrow$$

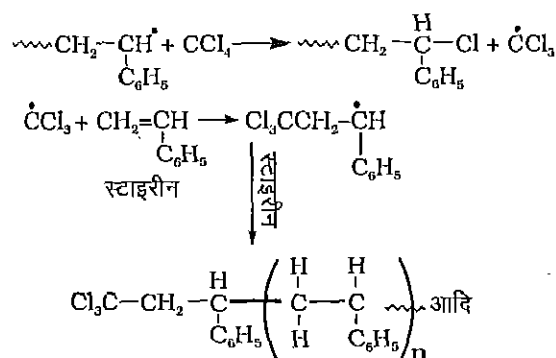
$$In{-}(H_2C{-}\underset{G}{HC})_n{-}H_2C{-}\underset{G}{CH}{-}\underset{G}{CH}{-}CH_2{-}(\underset{G}{CH}{-}CH_2)_n{-}In$$

बहुलक

वाइनिल बहुलकीकरण में निर्मित मुक्त मूलकों की मुख्य संकलन शृंखला अभिक्रियाओं तथा उनकी अन्य उपस्थित यौगिकों के साथ अभिक्रियाओं के मध्य प्रतिस्पर्धा संभव है। ऐसी एक अभिक्रिया उन अणुओं के साथ होती है जो बढ़ती शृंखला के साथ अभिक्रिया करके मुख्य शृंखला की आगे वृद्धि को रोक देते हैं। परंतु इस तरह की अभिक्रिया के फलस्वरूप निर्मित उत्पाद अपनी शृंखला की वृद्धि आरंभ कर सकते हैं। इसके परिणामस्वरूप बहुलक का औसत आण्विक द्रव्यमान कम हो जाता है। ऐसे अभिकर्मक **शृंखला स्थानांतरण कर्मक** (chain transfer agents) कहलाते हैं और इनके उदाहरण हैं – कार्बन टेट्राक्लोराइड, कार्बन टेट्राब्रोमाइड आदि। उदाहरणस्वरूप स्टाइरीन का बहुलकीकरण कार्बन टेट्राक्लोराइड की उपस्थिति में करने पर निम्नतर औसत आण्विक द्रव्यमान का पॉलिस्टाइरीन प्राप्त होता है, जिसमें कुछ क्लोरीन भी उपस्थित होती है। यहाँ बढ़ता हुआ पॉलिस्टाइरीन मूलक एकलक से अभिक्रिया करने की अपेक्षा शृंखला स्थानांतरण कर्मक से अभिक्रिया करता है और मुख्य शृंखला का अंत हो जाता है और एक नया मूलक प्राप्त होता है। नया मुक्त मूलक एक नई बहुलक शृंखला का आरंभ करता है और उससे एक नया बहुलक प्राप्त होता है, जैसा कि नीचे दिखाया गया है।

$$\sim\sim CH_2{-}\underset{C_6H_5}{\dot{C}H} + CCl_4 \longrightarrow \sim\sim CH_2{-}\underset{C_6H_5}{\overset{H}{C}}{-}Cl + \dot{C}Cl_3$$

$$\dot{C}Cl_3 + \underset{\text{स्टाइरीन}}{CH_2{=}\underset{C_6H_5}{CH}} \longrightarrow Cl_3CCH_2{-}\underset{C_6H_5}{\dot{C}H}$$

$$\downarrow \text{स्टाइरीन}$$

$$Cl_3C{-}CH_2{-}\underset{C_6H_5}{\overset{H}{C}}{-}\left(\underset{H}{\overset{H}{C}}{-}\underset{C_6H_5}{\overset{H}{C}}\right)_n \sim\sim \text{आदि}$$

शृंखला स्थानांतरण कर्मक द्वारा अत्याधिक निष्क्रिय मूलक बनाने की दशा में शृंखला वहीं पर समाप्त हो जाती है, (उदाहरण 16.2)। अतः ऐसे यौगिक बहुलकीकरण का संदमन करते हैं। अनेक ऐमीन, फ़ीनॉल और क्विनोन संदमक की भाँति कार्य करते हैं। अतः कुछ अपद्रव्यों की अति अल्प मात्रा भी, जो शृंखला स्थानांतरण कर्मक अथवा संदमक की भांति कार्य कर सकती है, मुख्य बहुलकीकरण शृंखला अभिक्रिया में बाधा उत्पन्न करती है। इसलिए, एकलक में ऐसे संदमक नहीं होने चाहिए।

वाइनिली बहुलकीकरण को पॉलिथीन निर्माण द्वारा नीचे स्पष्ट किया गया है।

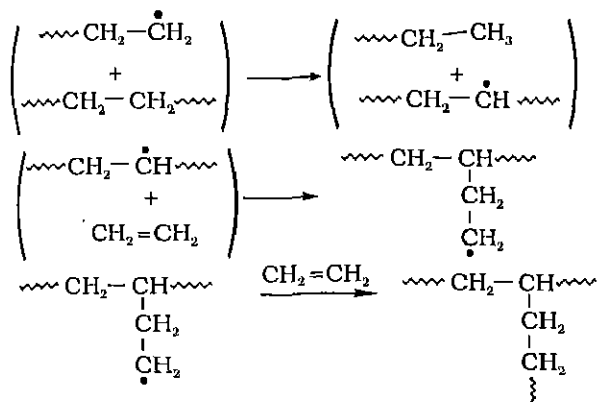
1. पॉलिएथिलीन अथवा पॉलिथीन का निर्माण

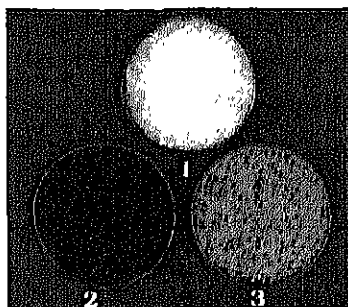
यह 1000 से 2000 ऐटमौस्फियर तक उच्च दाब और 350 से 570 K ताप पर ऑक्सीजन अथवा किसी

परऑक्साइड की अति सूक्ष्म मात्रा की उपस्थिति में (जो बहुलकीकरण का प्रारंभ करते हैं) एथिलीन के बहुलकीकरण द्वारा प्राप्त किया जाता है। मुक्त मूलक संकलन और H-परमाणु ग्रहण करने के फलस्वरूप निर्मित इस बहुलक की संरचना अत्यधिक शाखित होती है और इसे **अल्प घनत्व पॉलिथीन** (low density polythene) कहते हैं। इसका निर्माण नीचे दिखाया गया है।

$$\begin{pmatrix} \sim CH_2-\dot{C}H_2 \\ + \\ \sim CH_2-CH_2\sim \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \sim CH_2-CH_3 \\ + \\ \sim CH_2-\dot{C}H\sim \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \sim CH_2-\dot{C}H\sim \\ + \\ CH_2=CH_2 \end{pmatrix} \longrightarrow \sim CH_2-CH(-CH_2-\dot{C}H_2)\sim$$

$$\sim CH_2-CH(-CH_2-\dot{C}H_2)\sim \xrightarrow{CH_2=CH_2} \sim CH_2-CH(-CH_2-CH_2\sim)\sim$$

अल्प घनत्व पॉलिथीन रसायनतः अक्रिय, कठोर परंतु लचीली और विद्युत् की हीन चालक होती है। अतः इसका उपयोग बिजली के तारों के विद्युत्-रोधन (insulation), निष्पीडनीय अर्थात् दबाई जा सकने वाली बोतलों, खिलौनों और लचीली पाइपों के निर्माण के लिए किया जाता है।

एथिलीन का बहुलकीकरण उत्प्रेरक की उपस्थिति में 330 से 350 K और वायुमंडलीय दाब पर करने पर प्राप्त बहुलक की संरचना रैखिक होती है, जिसे **उच्च घनत्व पॉलिथीन** कहते हैं। यह भी रासायनिक रूप से निष्क्रिय होती है, परंतु अधिक कठोर, दृढ़ और उच्च तनन-सामर्थ्ययुक्त होती है। इसका उपयोग पात्रों, घरेलू वस्तुओं, बोतलों, पाइपों आदि के निर्माण में किया जाता है।

चित्र 16.1 उच्च घनत्व वाले पॉलिथीन रवे (1) प्राकृतिक रूप है; (2) और (3) को रंजकों द्वारा रंगीन किया गया है।

इस विधि द्वारा उत्पादित समबहुलक वर्ग के कुछ बहुलकों के उदाहरण और उनके उपयोग खंड 16.5 में दिए गए हैं।

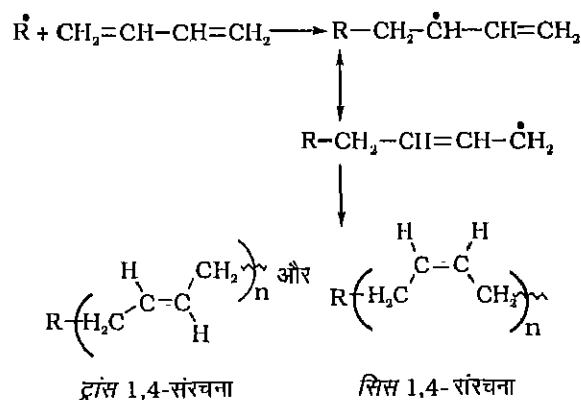
(ख) संयुक्त डाईन बहुलकीकरण

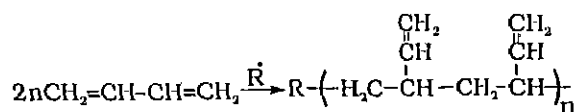
1, 3-ब्यूटाडाईन का बहुलकीकरण किसी सरल ऐल्कीन की तरह किया जा सकता है परंतु यह प्रक्रिया दो प्रकार से संपन्न हो सकती है।

1. 1, 4-बहुलकीकरणः इसमें ब्यूटाडाईन के C_1 और C_4 पर बहुलकीकरण होने की दशा में एक अशाखित बहुलक प्राप्त होता है। यह उत्पाद किसी ऐल्कीन से निर्मित उत्पाद से भिन्न होता है क्योंकि इसमें द्वि-आबंध उपस्थित होता है। द्वि-आबंधित कार्बन परमाणुओं में से प्रत्येक पर भिन्न समूह उपस्थित होते हैं। अतः यह ट्रांस-पॉलिब्यूटाडाईन अथवा सिस-पॉलिब्यूटाडाईन अथवा इन दोनों के मिश्रण के रूप में उपस्थित हो सकता है, जैसा कि नीचे दिखाया गया हैः

$$\dot{R} + CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow R-CH_2-\dot{C}H-CH=CH_2 \longleftrightarrow R-CH_2-CH=CH-\dot{C}H_2$$

$$\longrightarrow R\!\left(H_2C-CH=CH-CH_2\right)_n \text{ (ट्रांस)} \quad \text{और} \quad R\!\left(H_2C-CH=CH-CH_2\right)_n \text{ (सिस)}$$

ट्रांस 1,4-संरचना   *सिस* 1,4-संरचना

2. 1,2- बहुलकीकरणः वैकल्पिक रूप में 1,3- ब्यूटाडाईन का बहुलकीकरण C_1 और C_2 पर भी हो सकता है, जिसके फलस्वरूप पॉलिवाइनिल पॉलिथीन बहुलक प्राप्त होता है।

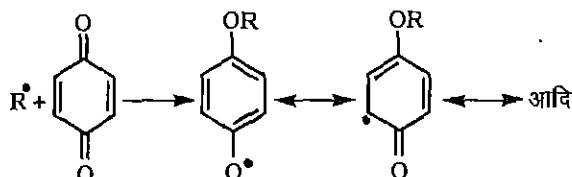
$$2nCH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{\dot{R}} R\!\left(H_2C-\underset{CH=CH_2}{CH}-CH_2-\underset{CH=CH_2}{CH}\right)_n$$

आरंभिक बहुलकों में उपस्थित द्वि-आबंधों को रासायनिक प्रक्रिया द्वारा विभिन्न समूहों के साथ संयुक्त कर उनके गुणधर्मों को परिवर्तित किया जा सकता है। रबरों का निर्माण इन्हीं अभिक्रियाओं पर आधारित है।

उदाहरण 16.2

किसी वाइनिल व्युत्पन्न के मुक्त मूलक बहुलकीकरण को बेंजोक्विनोन की उपस्थिति किस प्रकार संदमित करती हैं?

हल

बेंजोक्विनोन मध्यवर्ती मूलक के साथ अभिक्रिया कर एक निष्क्रिय मूलक बनाती है, जो अनुनाद द्वारा अत्यधिक स्थायी होता है। इस मध्यवर्ती के क्रियाशील न होने के कारण शृंखला अभिक्रिया की आगे वृद्धि अवरूद्ध हो जाती है और अभिक्रिया रुक जाती है।

$$\dot{R} + \text{(बेंजोक्विनोन)} \longrightarrow \text{(OR, O}^{\bullet}\text{)} \longleftrightarrow \text{(OR, O)} \longleftrightarrow \text{आदि}$$

16.2.3 आयनी संकलन बहुलकीकरण

वाइनिलिक एकलक मुक्त मूलकों के स्थान पर आयनी मध्यवर्तियों के माध्यम से संकलन बहुलकीकरण कर सकते हैं, अतः यह प्रारंभक मुक्त मूलक स्रोत की अपेक्षा आयन स्रोत होगा। दो प्रकार के आयनी बहुलकीकरण की सामान्य विधियों का वर्णन नीचे किया गया है:

(क) धनायनी संकलन बहुलकीकरण

प्रारंभक की प्रकृति धनायनी होने की दशा में वह द्वि-आबंध पर योग द्वारा एक धनायनी मध्यवर्ती उत्पन्न करता है, जिससे संकलन शृंखला प्रक्रिया का संचरण होता है और यह धनायनी संकलन बहुलकीकरण (Cationic addition Polymerisation) कहलाता है। यह प्रक्रिया एक अम्ल द्वारा आरंभ होती है। शृंखला प्रारंभक पद में प्रोटॉन द्वि-आबंध पर योग द्वारा एक धनायन बनाता है। द्वि-आबंध पर पुनः योग के फलस्वरूप एक वृहत् धनायन बनाता है। इस अनुक्रम के बार-बार होने से शृंखला का संचरण होता है और एक बहुलकी धनायन निर्मित होता है। अंत में शृंखला का समापन प्रोटॉन की हानि द्वारा होता है। बहुलकीकरण के इन पदों को नीचे दर्शाया गया है:

शृंखला प्रारंभक पद

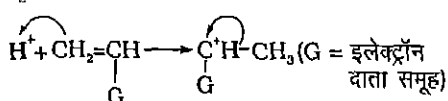
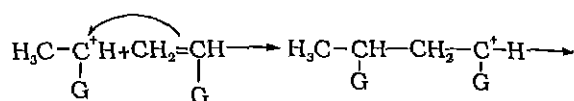
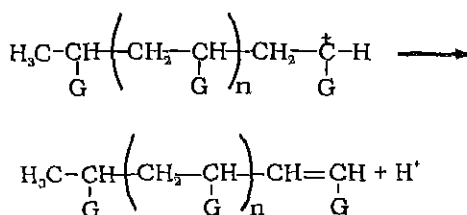
$$H^+ + CH_2{=}CH(G) \longrightarrow \overset{+}{C}H(G){-}CH_3 \quad (G = \text{इलेक्ट्रॉन दाता समूह})$$

शृंखला संचरण पद

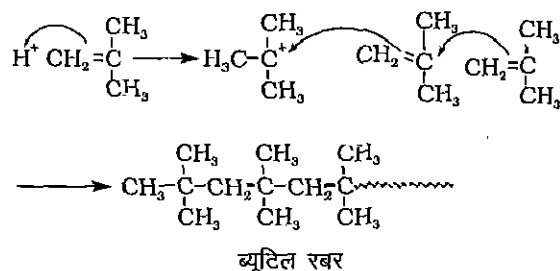
$$H_3C{-}\overset{+}{C}H(G) + CH_2{=}CH(G) \longrightarrow H_3C{-}CH(G){-}CH_2{-}\overset{+}{C}(G){-}H \longrightarrow$$

शृंखला समापन पद

$$H_3C{-}CH(G)\left(CH_2{-}CH(G)\right)_n CH_2{-}\overset{+}{C}(G){-}H \longrightarrow$$

$$H_3C{-}CH(G)\left(CH_2{-}CH(G)\right)_n CH{=}CH(G) + H^+$$

इलेक्ट्रॉन दाता समूह युक्त एकलकों का धनायनी बहुलकीकरण अधिक सुगमतापूर्वक होता है। अतः आइसोब्यूटिलीन का धनायनी बहुलकीकरण अधिक सुगमतापूर्वर्क होता है क्योंकि इसमें इलेक्ट्रॉन-निर्मोची दो CH_3 समूह उपस्थित हैं, जो मध्यवर्ती धनायन को स्थायित्व प्रदान करते हैं।

$$H^+ \; CH_2{=}C(CH_3)_2 \longrightarrow H_3C{-}\overset{+}{C}(CH_3)_2 \quad CH_2{=}C(CH_3)_2 \quad CH_2{=}C(CH_3)_2$$

$$\longrightarrow CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}C(CH_3)_2\sim\sim\sim$$

ब्यूटिल रबर

(ख) ऋणायनी संकलन बहुलकीकरण

इसी प्रकार एक ऋणायनी प्रारंभक कार्ब-ऋणायन मध्यवर्ती उत्पन्न करता है और इस प्रकार संपन्न बहुलकीकरण को ऋणायनी संकलन बहुलकीकरण (anionic addition polymerisation) कहते हैं। यहाँ पर संचरण स्पीशीज का सक्रिय केंद्र ऋणावेशित है। अतः यह बहुलकीकरण फ़ेनिल, नाइट्राइल आदि इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूहयुक्त एकलकों में अधिक सुगमतापूर्वक होता है। ये समूह संचरित स्पीशीज़ को स्थायित्व प्रदान करते हैं। समारंभन n-ब्यूटिललीथियम अथवा पौटेशियम ऐमाइड सदृश अभिकर्मकों द्वारा किया जा सकता है। प्रारंभिक पद में क्षारक द्वि-आबंध पर योग द्वारा कार्ब-ऋणायन बनाता है। शृंखला के संचरण में यह कार्ब-ऋणायन पुनः द्वि-आबंध पर योग करता है और यह प्रक्रिया बार-बार होती है। जिसके फलस्वरूप एक बहुलक कार्ब-ऋणायन निर्मित होता है। शृंखला का समापन अम्ल

मिलाकर किया जा सकता है। पौटेशियम ऐमाइड की उपस्थिति में स्टाइरीन से पॉलिस्टाइरीन का विरचन इस बहुलकीकरण का एक महत्त्वपूर्ण उदाहरण है। ऋणायनी बहुलकीकरण की प्रक्रिया नीचे प्रदर्शित है।

शृंखला प्रारंभिक पद

$$\overset{+}{K}\overset{-}{N}H_2 + CH_2{=}\underset{X}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow H_2N-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{\overset{-}{C}H}}\ \overset{+}{K}$$

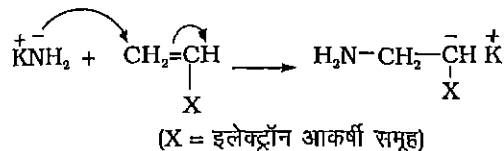
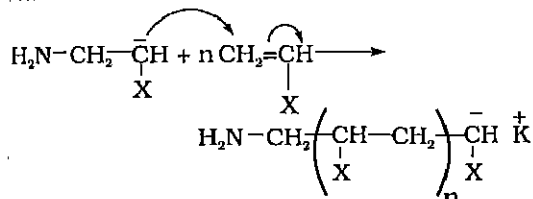
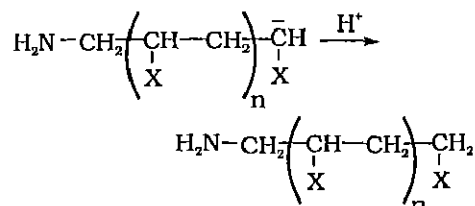
(X = इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह)

शृंखला संचरण पद

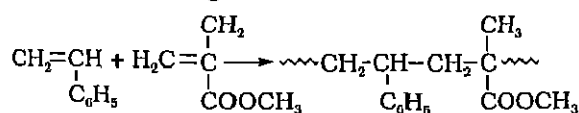
$$H_2N-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{\overset{-}{C}H}} + n\,CH_2{=}\underset{X}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow H_2N-CH_2\left(\underset{X}{\underset{|}{CH}}-CH_2\right)_n\underset{X}{\underset{|}{\overset{-}{C}H}}\ \overset{+}{K}$$

शृंखला समापन पद

$$H_2N-CH_2\left(\underset{X}{\underset{|}{CH}}-CH_2\right)_n\underset{X}{\underset{|}{\overset{-}{C}H}} \xrightarrow{H^+} H_2N-CH_2\left(\underset{X}{\underset{|}{CH}}-CH_2\right)_n\underset{X}{\underset{|}{CH_2}}$$

16.2.4 सहबहुलकीकरण (Copolymerisation)

अभी तक हमने केवल उन बहुलकीकरणों की चर्चा की जिनमें एक ही एकलक के अणु बहुलकीकरण द्वारा समबहुलक बनाते हैं। एक से अधिक एकलकों के मिश्रण का बहुलकीकरण करने पर एक **सहबहुलक (copolymer)** बनता है, इसकी शृंखला में प्रयुक्त किए गए प्रत्येक एकलक की कई इकाईयाँ होती हैं। उदाहरणस्वरूप, स्टाइरीन और मेथिल मेथऐक्रिलेट का मिश्रण एक सहबहुलक देता हैं।

$$\underset{\text{स्टाइरीन}}{CH_2{=}\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}} + \underset{\text{मेथिल मेथऐक्रिलेट}}{H_2C{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{COOCH_3}{\underset{|}{C}}}}} \longrightarrow \underset{\text{सहबहुलक}}{\sim\sim CH_2-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{COOCH_3}{\underset{|}{C}}}}\sim\sim}$$

सामान्यतः बहुलक का संघटन एकलकों के अनुपात के अतिरिक्त उनकी अभिक्रियाशीलता पर भी निर्भर करता है। कुछ एकलक स्वयं बहुलकीकृत नहीं होते हैं परंतु उनका सहबहुलकीकरण संभव होता है। मैलेइक ऐनहाइड्राइड का बहुलकीकरण नहीं होता है परंतु यह स्टाइरीन के साथ अत्यंत सममित प्रकार से बहुलकीकरण द्वारा स्टाइरीन-मैलेइक ऐनहाइड्राइड सहबहुलक बनाता है।

सहबहुलकों के गुणधर्म समबहुलकों से काफ़ी भिन्न होते हैं। पॉलिस्टाइरीन जो स्टाइरीन से प्राप्त एक समबहुलक है, एक उत्तम विद्युत्‌रोधी है और इससे खिलौने, कंघियाँ, रेडियो और टेलीविज़न के भाग बनाए जाते हैं। स्टाइरीन का ब्यूटाडाईन के साथ 1:3 अनुपात में सहबहुलकीकरण करने पर सहबहुलक स्टाइरीन-ब्यूटाडाईन रबर (SBR) प्राप्त होता है (खंड 16.5)। यह अत्यधिक कठोर है और प्राकृतिक रबर का एक उत्तम विकल्प है। यह उच्च अपघर्षण प्रतिरोध (abrasion resistance) और उच्च भार-सहन क्षमता (load-bearing capacity) युक्त होता है। इसका उपयोग स्वचालित वाहनों के टायर के उत्पादन के लिए किया जाता है। इसके अन्य उपयोग फर्श की टाइलों, जूतों के भागों और केबिल रोधन के रूप में हैं।

16.2.5 प्राकृतिक रबर

यह एक प्राकृतिक बहुलक है, जिसकी प्रत्यास्थता (elasticity) असाधारण है। अपेक्षाकृत कम बल के प्रयोग द्वारा भी इसे लंबी दूरी तक खींचा जा सकता है और बल हटाने पर यह पुनः अपनी मूल अवस्था में आ जाता है। इसी प्रत्यास्थता के कारण इसके कई महत्त्वपूर्ण उपयोग हैं इसका उत्पादन रबर के लैटेक्स (latex) से किया जाता है। लैटेक्स रबर का जल में कोलॉइडी निलंबन (colloidal suspension) है, जिसको रबर के वृक्षों की छाल को चीरकर प्राप्त किया जाता है। रबर के वृक्ष उष्णकटिबंधीय और अर्ध-उष्णकटिबंधीय देशों, जैसे भारत (दक्षिणी भाग), इंडोनेशिया, मलेशिया, श्रीलंका, दक्षिणी अमेरिका आदि में पाए जाते हैं।

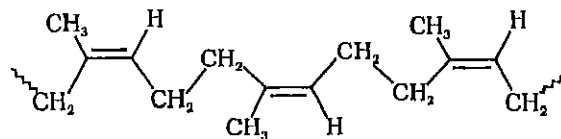
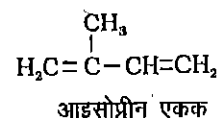
संरचना

संरचना की दृष्टि से प्राकृतिक रबर आइसोप्रीन का रैखिक 1, 4- बहुलक है। इसमें अवशिष्ट द्वि-आबंध बहुलक की आइसोप्रीन इकाईयों के C_2 और C_3 के मध्य उपस्थित होते हैं। इन सभी द्वि-आबंधों का अभिविन्यास सिस होता है। अतः रबर सिस 1, 4- पॉलिआइसोप्रीन है।

CH_3, H, CH_2, CH_2, CH_2, CH_3, H, CH_2, CH_3, H, CH_2, CH_2

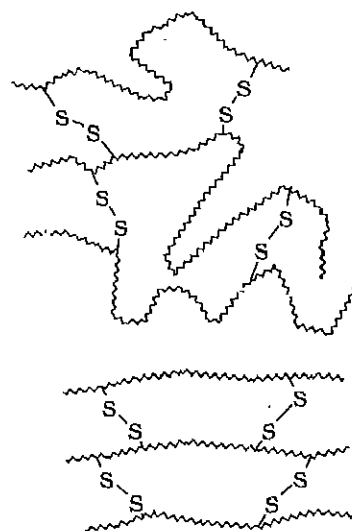
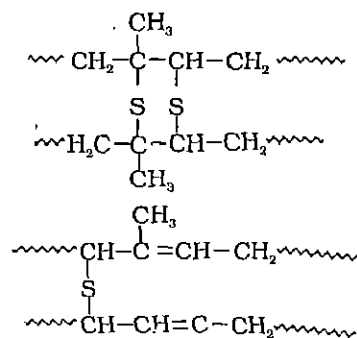
प्राकृतिक रबर

$$H_2C{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH{=}CH_2$$

आइसोप्रीन एकक

रबर की संरचना में कोई ध्रुवीय प्रतिस्थापी नहीं होने के कारण इस बहुलक में अंतरा-अणुक आकर्षण मुख्यतः वांडर वाल अन्योन्यक्रियाओं तक ही सीमित रहते हैं। इन अन्योन्यक्रियाओं का प्रभाव और भी कम हो जाता है। क्योंकि द्वि-आबंधों पर सिस अभिविन्यास के कारण बहुलक शृंखलाएँ इतनी समीप नहीं आ पाती हैं कि आकर्षण प्रभावी हो। अतः सिस पॉलिआइसोप्रीन ऋजु शृंखला न होकर कुंडलित है। अतः इसको स्प्रिंग की तरह खींचा जा सकता है। खींचने पर, अणु आंशिक रूप से एक-दूसरे के प्रति संरेखित हो जाते हैं और बल को हटाने पर शृंखला पुनः अपनी पुरानी कुंडलित अवस्था में आ जाती हैं।

16.2.6 रबर का वल्कनीकरण

मूल रबर का उपयोग 283 K से 335 K ताप परास में किया जाता है क्योंकि इससे उच्चतर ताप पर यह नरम हो जाता है तथा ठंडा होने पर भंगुर अवस्था में परिवर्तित हो जाता है। इसकी जल अवशोषण क्षमता बहुत अधिक होती है तथा यह अध्रुवी विलायकों के प्रति प्रतिरोधी नहीं है। इस पर ऑक्सीकारकों का आक्रमण होता है। सन् 1893 में चार्ल्स गुडियर (Charles Goodyear) ने संयोगवश यह खोज़ की कि गरम रबर में सल्फर मिलाने पर इसके भौतिक गुणों में सुधार हो जाता है। यह प्रक्रिया **वल्कनीकरण (Vulcanisation)** कहलाती है। प्रारंभ में इसे अपरिष्कृत रबर और गंधक के मिश्रण को 373 K से 415 K तक गरम कर किया गया था। यह प्रक्रिया धीमी गति से होती है, अतः वल्कनीकरण की गति बढ़ाने के लिए जिंक ऑक्साइड आदि योज्यों (additives) का उपयोग करना पड़ता है। वल्कनित रबर की प्रत्यास्थता, अति उत्तम, जल-अवशोषण प्रवृत्ति निम्न होती है तथा यह ऑक्सीकारकों और कार्बनिक विलायकों के प्रति निष्क्रिय होती है। रबर अणुओं में, द्वि-आबंध अभिविन्यास निर्धारित करने के अतिरिक्त अभिक्रिया केंद्र भी प्रदान करते हैं। द्वि-आबंध की एल्फा स्थिति पर उपस्थित ऐलिलिक -CH_2- भी अत्यधिक अभिक्रियाशील होता है। वल्कनीकरण करने पर गंधक इन अभिक्रियाशील स्थितियों पर अनुप्रस्थ आबंध बनाता है, जिसके कारण रबर कठोर हो जाता है और रबर स्प्रिंग की अंतरा-अणुक गति रुक जाती है तथा रबर के भौतिक गुणधर्म परिवर्तित हो जाते हैं। वल्कनित रबर की कठोरता प्रयुक्त सल्फर की मात्रा पर निर्भर करती है। अतः टायरों के निर्माण के लिए प्रयुक्त रबर के लिए लगभग 5% सल्फर का उपयोग किया जाता है जबकि बैटरी के डिब्बे बनाने के लिए 30% सल्फर प्रयुक्त करते हैं। वल्कनीकरण प्रक्रम की विस्तृत प्रक्रिया को समझाना कठिन हो सकता है परंतु वल्कनित रबर के अणुओं की संभावित संरचनाओं को निम्न प्रकार दिखाया जा सकता है।

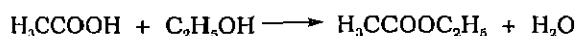
```
          CH3
          |
~~ CH2 — C — CH — CH2 ~~~
          |    |
          S    S
          |    |
~~ H2C — C — CH — CH2 ~~~
          |
          CH3

          CH3
          |
~~~ CH — C = CH — CH2 ~~~
    |
    S
    |
~~~ CH — CH = C — CH2 ~~~
```

16.2.7 संश्लिष्ट रबर

इस वर्ग के अधिकांश बहुलक ब्यूटाडाईन और उसके व्युत्पन्नों से विरचित किए जाते हैं। इनमें कार्बन-कार्बन द्वि-आबंध उपस्थिति होते हैं ताकि इन्हें भी प्राकृतिक रबर की भांति वल्कनित किया जा सके। अतः संश्लिष्ट रबर या तो 1, 3- ब्यूटाडाईन व्युत्पन्नों के समबहुलक होते हैं और या ऐसे सहबहुलक होते हैं जिनमें एक एकलक 1, 3-ब्यूटाडाईन अथवा उसका व्युत्पन्न हो, ताकि इनमें वल्कनीकरण के लिए द्वि-आबंध उपलब्ध हो। सामान्य रूप से उपयोग में आने वाले संश्लिष्ट रबरों; जैसे – ब्यूना-एस, ब्यूना-एन, निओप्रीन और ब्यूटिल रबर की संरचनाएँ और उपयोग खंड 16.5 में दिए गए हैं।

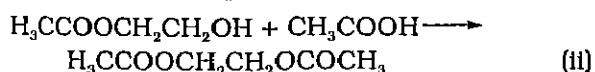
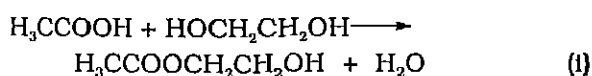
चित्र 16.2 बबलगम में संश्लिष्ट स्टाइरीन ब्यूटाडाईन रबर उपस्थित होता है।

16.2.8 संघनन बहुलकीकरण

दो अभिक्रिया करने वाले अणुओं में से प्रत्येक में केवल एक क्रियात्मक समूह होने की दशा में अभिक्रिया केवल एक पद के बाद रुक जाती है; जैसे – ऐसीटिक अम्ल और ऐथिल ऐल्कोहॉल एक पद में अभिक्रिया कर ऐथिल ऐसीटेट बनाते हैं:

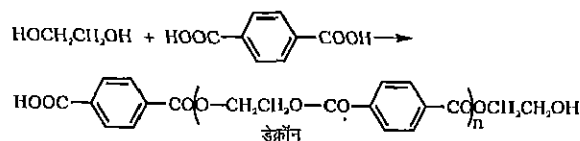
$$H_3CCOOH + C_2H_5OH \longrightarrow H_3CCOOC_2H_5 + H_2O$$

जब अभिक्रिया करने वाले अणुओं में से एक में दो क्रियात्मक समूह और दूसरे में केवल एक समूह हो; जैसे – ऐसीटिक अम्ल तथा ऐथिलीन ग्लाइकॉल, तो अभिक्रिया दो पदों के बाद रुक जाती है।

$$H_3CCOOH + HOCH_2CH_2OH \longrightarrow H_3CCOOCH_2CH_2OH + H_2O \quad (i)$$

$$H_3CCOOCH_2CH_2OH + CH_3COOH \longrightarrow H_3CCOOCH_2CH_2OCOCH_3 \quad (ii)$$

दोनों अभिकर्मकों में दो-दो क्रियात्मक समूहयुक्त होने की दशा में वे एक नियंत्रित रूप में पदशः एक के बाद एक संघनन अभिक्रियाएँ करते हैं, जिनमें जल के अणुओं का निष्कासन होता है और बहुलक प्राप्त होता है। यह प्रक्रिया **संघनन बहुलकीकरण** (condensation polymerisation) कहलाती है। इस प्रक्रिया में प्रत्येक पद का उत्पाद भी दो क्रियात्मक समूह युक्त होता है, अतः संघननों का यह क्रम बार-बार होता रहता है। इस प्रकार प्रत्येक पद में एक विशिष्ट क्रियात्मक समूहयुक्त स्पीशीज़ निर्मित होती है, न कि एक अभिक्रियाशील मध्यवर्ती। अतः यह प्रक्रिया **पदशः वृद्धि बहुलकीकरण** (step growth polymerisation) भी कहलाती है, जैसा कि नीचे दिए गए एथिलीनग्लाइकॉल (एक डाइऑल) और टेरीथैलिक अम्ल (एक डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल) के बहुलकीकरण के उदाहरण से स्पष्ट है :

$$HOCH_2CH_2OH + HOOC{-}C_6H_4{-}COOH \longrightarrow$$

$$HOOC{-}C_6H_4{-}CO\left(O{-}CH_2CH_2O{-}CO{-}C_6H_4{-}CO\right)_n OCH_2CH_2OH$$

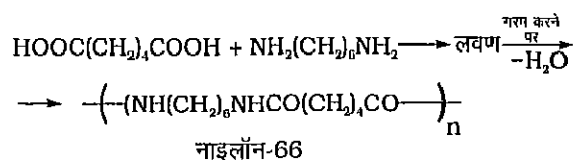
डेक्रॉन

कुछ महत्त्वपूर्ण संघनन बहुलकीकरण, जिनको उनमें उपस्थित बंधक इकाईयों के आधार पर विभेदित किया जा सकता है, का वर्णन नीचे किया गया है:

(क) पॉलिऐमाइड (Polyamides)

ऐमाइड बंधयुक्त बहुलक महत्त्वपूर्ण संश्लिष्ट रेशे हैं। इन्हें डाइऐमीनों और डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के संघनन से विरचित किया जाता है। उन्हें ऐमीनों अम्लों या चक्रीय ऐमाइडों, जिन्हें लैक्टम कहते हैं, से भी प्राप्त किया जा सकता है। ऐसे कुछ बहुलकों का विवरण नीचे दिया गया है:

1. नाइलॉन-66 : इसका विरचन हैक्सामेथिलीन डाइऐमीन और ऐडिपिक अम्ल के संघनन से किया जाता है, जिनमें से प्रत्येक में छः कार्बन परमाणु होते हैं। इन संख्याओं को उत्पाद के नाम में 66 द्वारा दिखाया जाता है। अम्ल और ऐमीन अभिक्रिया करके एक लवण बनाते हैं, न कि ऐमाइड, (एकक 15)। अभिक्रिया मिश्रण को दाब पर गरम करने पर पॉलिऐमाइड बनता है। इस प्रक्रिया को इस प्रकार विकसित किया गया है कि बहुलक का आण्विक द्रव्यमान 12,000 से 20,000 की परास में नियंत्रित रहे।

$$HOOC(CH_2)_4COOH + NH_2(CH_2)_6NH_2 \longrightarrow \text{लवण} \xrightarrow[-H_2O]{\text{गरम करने पर}}$$

$$\longrightarrow \left(NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO \right)_n$$

नाइलॉन-66

2. नाइलॉन-6 : यह ऐमीनोकैप्रोइक अम्ल के अनेक अणुओं के स्व-संघनन से निर्मित होता है। इस ऐमीनों अम्ल में छः कार्बन परमाणु होने के कारण इस संख्या को उत्पाद के नाम में दर्शाया जाता है। कैप्रोलैक्टम सुगमता से उपलब्ध होता है, अतः इसका उपयोग बहुलकीकरण में किया जाता है। बहुलकीकरण जल की उपस्थिति में करने के कारण लैक्टम जल-अपघटित होकर ऐमीनों अम्ल देता है। जिसका ऐमीनों समूह लैक्टम के साथ अभिक्रिया करता है। इस प्रकार यह प्रक्रिया निरंतर आगे बढ़ती रहती है, जिससे पॉलिऐमाइड बहुलक प्राप्त होता है, जिसे नीचे दिखाया गया है:

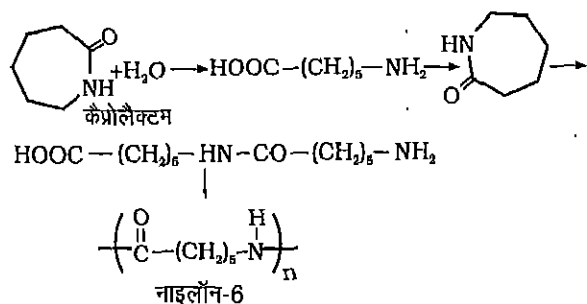
$$\text{(कैप्रोलैक्टम)} + H_2O \longrightarrow HOOC-(CH_2)_5-NH_2 \longrightarrow$$

कैप्रोलैक्टम

$$HOOC-(CH_2)_5-HN-CO-(CH_2)_5-NH_2$$

$$\downarrow$$

$$\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_5-\overset{H}{\overset{|}{N}} \right)_n$$

नाइलॉन-6

नाइलॉन सामान्य विलायकों में अविलेय है। इसकी सामर्थ्य अर्थात् सुदृढ़ता यथेष्ट होती है। यह अत्यल्प जल अवशोषित करता है। नाइलॉन रेशों का उपयोग वस्त्र, कालीन, रस्सियाँ और टायर आदि के उत्पादन के लिए किया जाता है।

(ख) पॉलिऐस्टर (Polyesters)

डाइक्रॉन सर्वाधिक प्रचलित पॉलिऐस्टर है जिसे एथिलीनग्लाइकॉल और टैरीथैलिक अम्ल के संघनन से विरचित किया जाता है। अभिक्रिया जिंक ऐसीटेट और ऐन्टिमनी ट्राइऑक्साइड मिश्रण जो उत्प्रेरक है, की उपस्थिति में 420 से 460 K ताप पर संपन्न होती है।

$$HOCH_2CH_2OH + HOOC-C_6H_4-COOH$$

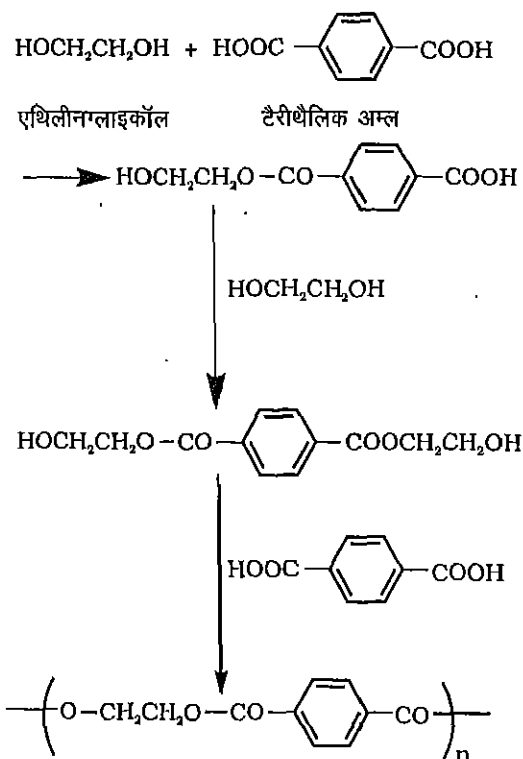
एथिलीनग्लाइकॉल टैरीथैलिक अम्ल

$$\longrightarrow HOCH_2CH_2O-CO-C_6H_4-COOH$$

$$\Big\downarrow HOCH_2CH_2OH$$

$$HOCH_2CH_2O-CO-C_6H_4-COOCH_2CH_2OH$$

$$\Big\downarrow HOOC-C_6H_4-COOH$$

$$\left(O-CH_2CH_2O-CO-C_6H_4-CO \right)_n$$

टेरिलीन रेशा (डेक्रॉन) क्रीजरोधी है अर्थात् इसमें सिलवटें नहीं पड़ती। यह अत्यल्प नमी अवशोषित करता है। इसकी तनन-सामर्थ्य उच्च है। इसका उपयोग मुख्यतः ऐसे वस्त्रों के निर्माण के लिए किया जाता है, जिनको धोकर बिना इस्त्री किए भी पहना जा सकता है। ऊन के साथ सम्मिश्रित करने पर इनसे निर्मित वस्त्रों की क्रीज़ अधिक अच्छी हो जाती है और उन पर सिलवटें नहीं पड़ती।

(ग) फ़ीनॉल फॉर्मेल्डीहाइड बहुलक (बैकेलाइट और संबंधित बहुलक)

ये सर्वाधिक पुराने संश्लिष्ट बहुलक हैं, जिनका उपयोग अभी भी काफी अधिक होता है। फ़ीनॉल को अम्ल अथवा क्षारक की उपस्थिति में फॉर्मेल्डीहाइड के साथ संघनित किया जाता है। अभिक्रिया का आरंभ ऑर्थो- अथवा पैरा-हाइड्रॉक्सीमेथिलफ़ीनॉल व्युत्पन्नों के विरचन से होता है, जो पुनः फ़ीनॉल के साथ अभिक्रिया कर ऐसे यौगिक बनाते हैं, जिनमें वलय एक-दूसरे के साथ $-CH_2-$ समूहों के माध्यम से संयुक्त होते हैं। प्रारंभ में एक रैखिक उत्पाद, नोवोलेक (novolac) निर्मित हो सकता है।

$$C_6H_5OH + CH_2O \xrightarrow[OH^-]{H^+} \text{o-}HOC_6H_4CH_2OH + \text{p-}HOC_6H_4CH_2OH \text{ (2,4-di-}CH_2OH) + HOH_2C-C_6H_2(OH)(CH_2OH)-CH_2OH$$

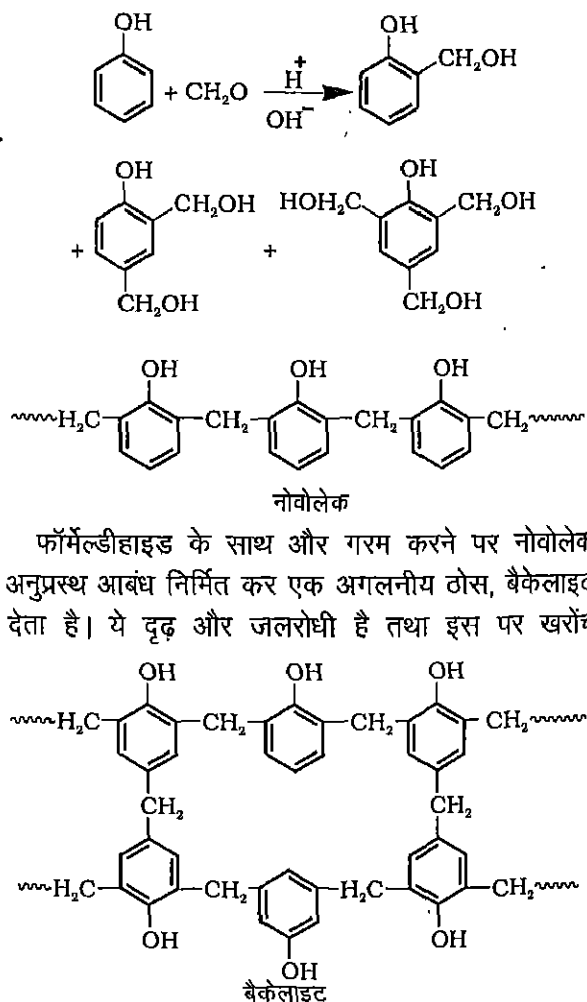
$$\sim H_2C-C_6H_3(OH)-CH_2-C_6H_3(OH)-CH_2-C_6H_3(OH)-CH_2\sim$$

नोवोलेक

फॉर्मेल्डीहाइड के साथ और गरम करने पर नोवोलेक अनुप्रस्थ आबंध निर्मित कर एक अगलनीय ठोस, बैकेलाइट देता है। ये दृढ़ और जलरोधी है तथा इस पर खरोंच

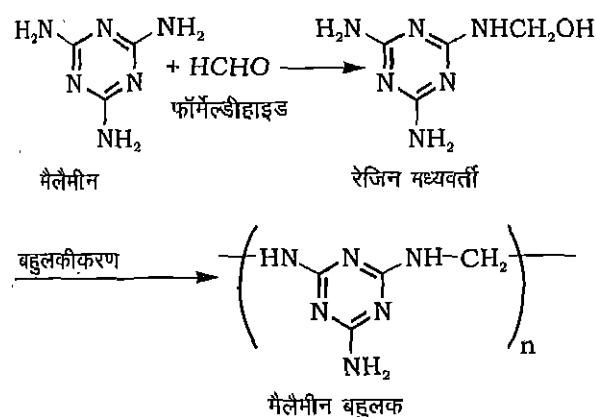
$$\sim H_2C-C_6H_2(OH)(CH_2-)-CH_2-C_6H_3(OH)-CH_2-C_6H_2(OH)(CH_2-)-CH_2\sim$$

$$\sim H_2C-C_6H_2(OH)-CH_2-C_6H_3(OH)-H_2C-C_6H_2(OH)-CH_2\sim$$

बैकेलाइट

के निशान नहीं पड़ते हैं। उत्तम विद्युत्रोधी होने के कारण इसका मुख्य उपयोग बिजली का सामान बनाने में होता है।

(घ) मैलैमीन-फॉर्मेल्डीहाइड रेजिन

मैलैमीन और फॉर्मेल्डीहाइड के सहबहुलकीकरण से प्राप्त बहुलक का उपयोग प्लास्टिक-क्राकरी के निर्माण में किया जाता है। मैलैमीन बहुलक से निर्मित कप-प्लेट सुदृढ़ होते हैं और गिरने पर नहीं टूटते।

मैलैमीन + HCHO (फॉर्मेल्डीहाइड) ⟶ रेजिन मध्यवर्ती (2-$NHCH_2OH$-4,6-डाइऐमीनो ट्राइऐज़ीन) —बहुलकीकरण⟶ $\left(-HN-C_3N_3(NH_2)-NH-CH_2-\right)_n$ मैलैमीन बहुलक

16.3 बहुलकों का आण्विक द्रव्यमान

सामन्यतया किसी बहुलक में विभिन्न लंबाइयों की शृंखलाएँ होती हैं, अतः उसका आण्विक द्रव्यमान सदैव एक औसत के रूप में व्यक्त किया जाता है। इसके विपरीत, प्राकृतिक बहुलकों; जैसे – प्रोटीन आदि में समान लंबाई की शृंखलाएँ होती हैं, अतः उनका आण्विक द्रव्यमान निश्चित होता है।

संख्या-औसत और भार-औसत आण्विक द्रव्यमान

किसी बहुलक का आण्विक द्रव्यमान, संख्या-औसत आण्विक द्रव्यमान ($\overline{M}_n$) अथवा भार-औसत आण्विक द्रव्यमान ($\overline{M}_w$) के रूप में प्रदर्शित किया जाता है। यहाँ $\overline{M}_n$ और $\overline{M}_w$ निम्नलिखित समीकरणों द्वारा परिभाषित किए जाते हैं:

$$M_n = \frac{\Sigma N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$$M_w = \frac{\Sigma N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

जहाँ N_i, M_i आण्विक द्रव्यमान के अणुओं की संख्या है। उदाहरणस्वरूप, एक ऐसे बहुलक प्रतिदर्श के औसत आण्विक द्रव्यमान की गणना करते हैं, जिसमें 30% अणुओं का आण्विक द्रव्यमान 20,000 है, 40% अणुओं का आण्विक द्रव्यमान 30,000 है और शेष का 60,000 है। इस प्रतिदर्श के $\overline{M}_n$ और M_w इस प्रकार होंगे:

$$M_n = \frac{(30\times20{,}000)+(40\times30{,}000)+(30\times60{,}000)}{(30+40+30)}$$

$$= 36{,}000$$

$$\overline{M}_w = \frac{30(20{,}000)^2 + 40(30{,}000)^2 + 30(60{,}000)^2}{30\times20{,}000 + 40\times30{,}000 + 30\times60{,}000}$$

$$= 43{,}333$$

भार-औसत और संख्या-औसत आण्विक द्रव्यमानों का अनुपात ($\overline{M}_w / M_n$) बहुपरिक्षेपित सूचकांक [**Poly Dispersity Index (PDI)**] कहलाता है। प्राकृतिक बहुलकों का, जो सामान्यतया एकपरिक्षेपित (monodispersed) होते हैं, बहुपरिक्षेपित सूचकांक एक होता है (अर्थात् $M_w = M_n$)। संश्लिष्ट बहुलकों के लिए, जो सदैव बहुपरिक्षेपित (Polydispersed) होते हैं, बहुपरिक्षेपित सूचकांक एक से अधिक होता है क्योंकि उनका M_w का मान सदैव M_n से अधिक होता है। M_n के निर्धारण के लिए, जो बहुलक प्रतिदर्श में उपस्थिति अणुओं की संख्या अर्थात् अणुसंख्य गुणधर्म जैसे परासरण दाब पर आधारित विधि प्रयुक्त की जाती है। दूसरी ओर, प्रकाश-प्रकीर्णन (light scattering) द्रुत अपकेंद्रण (ultracentrifugation) सदृश विधियाँ व्यष्टिगत (individual) अणुओं के द्रव्यमान पर आधारित हैं, जिनका उपयोग भार-औसत आण्विक द्रव्यमान ज्ञात करने के लिए किया जाता है।

16.4 जैव-बहुलक (Biopolymers)

प्रकृति ऐसे अनेक बहुलक प्रदान करती है, जो जीवन के लिए आवश्यक है। इन्हें जैव-बहुलक कहते हैं। पॉलिसैकेराइड, प्रोटीन और न्यूक्लीक अम्ल महत्त्वपूर्ण जैव-बहुलक है, जिनका विस्तृत विवरण अगले एकक में दिया गया है।

16.4.1 जैव-निम्नीकरणीय बहुलक

संश्लिष्ट बहुलकों का अत्यधिक मात्रा में उपयोग उनकी पर्यावरण प्रक्रियाओं के प्रति आपेक्षिक निष्क्रियता के कारण किया जाता है। ताकि लंबे समय तक उपयोग में आने पर भी बहुलक के गुणधर्म प्रभावित न हों। इस गुणधर्म के कारण ही संश्लिष्ट बहुलक अपशिष्टों का प्रबंधन इतना कठिन हो गया है कि बहुलकों के उपयोग ने पर्यावरण संबंधी गहरी समस्याएँ उत्पन्न कर दी हैं।

जैव निकायों में जैव-बहुलकों का निम्नीकरण मुख्यतः एंज़ाइमों द्वारा जल-अपघटन और कुछ अंश तक ऑक्सीकरण द्वारा होता है। बहुलक अपशिष्टों को निपटाने की समस्या से छुटकारा पाने के लिए और मानव-शरीर में प्रयुक्त किए जा सकने वाले सुरक्षित बहुलकों को विकसित करने की दृष्टि से जैव निम्नीकरणीय संश्लिष्ट बहुलक विकसित किए गए हैं। इन संश्लिष्ट बहुलकों में जैव-बहुलकों और लिपिडों के समान क्रियात्मक समूह उपस्थित होते हैं।

ऐलिफैटिक पॉलिऐस्टर जैव-निम्नीकरणीय बहुलकों का एक मुख्य वर्ग है क्योंकि ऐसे कई बहुलक संभावित (potential) व्यवसायिक जैव-पदार्थ (biomaterials) हैं। ऐसे कुछ उदाहरणों का वर्णन नीचे किया गया है।

पॉलि-β-हाइड्रॉक्सीब्यूटिरेट-सह-β-हाइड्रॉक्सीवैलेरेट **(PHBV)**

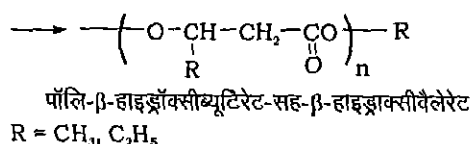
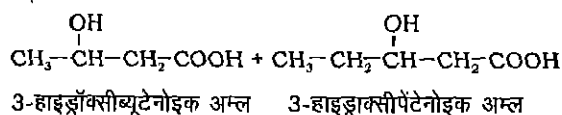
यह 3-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनोइक अम्ल और 3-हाइड्रॉक्सीपेंटेनोइक अम्ल का सहबहुलक है, जिसमें एकलक इकाईयाँ एस्टर बंधों द्वारा संयुक्त होती हैं।

$$CH_3-\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}H-CH_2-COOH + CH_3-CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_2-COOH$$

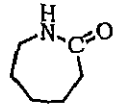
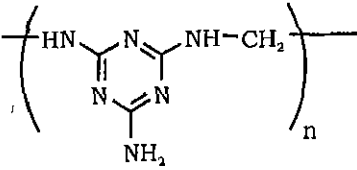
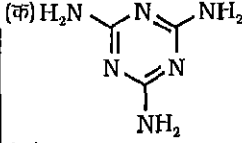
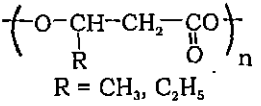
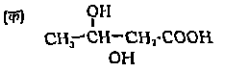
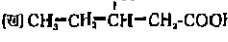
3-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनोइक अम्ल   3-हाइड्राक्सीपेंटेनोइक अम्ल

$$\longrightarrow -\!\!\left(O-\underset{R}{\underset{|}{C}}H-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}O\right)_n\!\!-R$$

पॉलि-β-हाइड्रॉक्सीब्यूटिरेट-सह-β-हाइड्राक्सीवैलेरेट

$R = CH_3, C_2H_5$

उपर्युक्त बहुलक के गुणधर्म इन दोनों अम्लों के अनुपात के अनुसार परिवर्तित होते हैं। 3-हाइड्रॉक्सीब्यूटेनोइक अम्ल सहबहुलक को दृढ़ता प्रदान करता है जबकि 3-हाइड्रॉक्सीपेंटेनोइक अम्ल उसे लचीलापन प्रदान करता है। पॉलिहाइड्रॉक्सी β- ब्यूटिरेट सह β-हाइड्रॉक्सीवैलेरेट बहुलक (PHBV) का उपयोग विशिष्ट पैकेजिंग, हड्डियों में प्रयुक्त युक्तियों (orthopaedic devices) और यहाँ तक कि औषधियों के नियंत्रित मोचन (release) में भी होता है। किसी औषधि को PHBV के कैपसूल में रख देने पर उसका निर्मुक्त होना बहुलक के निम्नीकरण के पश्चात् ही होता है। पर्यावरण में PHBV का जीवाणुओं द्वारा भी निम्नीकरण होता है।

पॉलि(ग्लाइकॉलिक अम्ल) और पॉलि(लैक्टिक अम्ल);

ये सफल व्यवसायिक जैव-निम्नीकरणीय बहुलक हैं, जिनका उपयोग शल्य किया के पश्चात् सीवन के लिए किया जाता है। डेक्सट्रॉन ऐसा पहला जैवनिम्नीकरणीय पॉलिएस्टर था जिसका उपयोग शल्यक्रिया के पश्चात् घुलनेवाले टाँके लगाने के लिए किया गया।

नाइलॉन-2-नाइलॉन-6

यह ग्लाइसिन और ऐमीनोकैप्रोइक अम्ल का एकांतर पॉलिऐमाइड सहबहुलक है जो जैव-निम्नीकरणीय है।

16.5 व्यापारिक महत्त्व के कुछ बहुलक

निम्नलिखित सारणी में अब हम व्यापारिक दृष्टि से कई महत्त्वपूर्ण बहुलकों का उनकी संरचनाओं एवं उपयोगों सहित संक्षिप्त उल्लेख करेंगे।

क्र. सं.	बहुलक का नाम	संरचना	एकलक	उपयोग
1.	पॉलिथीन	$-\!\!(CH_2-CH_2)_n\!\!-$	$CH_2=CH_2$	विद्युत्‌रोधी, प्रतिसंक्षारक (anticorrosive), पैकिंग पदार्थ, घरेलू और प्रयोगशालीय पात्रों के लिए
2.	पॉलिस्टाइरीन	$-\!\!(\underset{C_6H_5}{\underset{\vert}{C}}H-CH_2)_n\!\!-$	$\underset{C_6H_5}{\underset{\vert}{CH_2}}=CH_2$	विद्युत्‌रोधी के रूप में, वस्तुओं को लपेटने के लिए और खिलौने तथा घरेलू सामान के निर्माण में

3.	पॉलिवाइनिल क्लोराइड (PVC)	$-(CH_2-CH(Cl))_n-$	$CH_2=CHCl$	बरसातियाँ और बैग बनाने में वाइनिल फर्श (flooring) और चमड़े के कपड़ों में
4.	पॉलिटेट्राफ्लुओरो एथीलीन (PTFE) अथवा टेफ्लॉन	$-(CF_2-CF_2)_n-$	$CF_2=CF_2$	स्नेहक (lubricant) और विद्युतरोधी के रूप में तथा खाना पकाने के बर्तन बनाने में
5.	पॉलिमेथिल मैथेएक्रिलेट अथवा (PMMA) प्लैक्सि कांच	$-(CH_2-C(CH_3)(COOCH_3))_n-$	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	कांच के विकल्प के रूप में और सजावट की वस्तुएँ बनाने में
6.	पॉलिऐक्रिलोनाइट्राइल (ऑरलॉन)	$-(CH_2-CH(CN))_n-$	$CH_2=CHCN$	संशिलष्ट रेशे और संश्लिष्ट ऊन बनाने में
7.	स्टाइरीन ब्यूटाडाईन रबर (SBR) अथवा ब्यूना–एस	$-(CH_2-CH=CH-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2)_n-$	(क) $CH_2=CH-CH=CH_2$ (ख) $CH(C_6H_5)=CH_2$	वाहनों के टायर और जूते बनाने में
8.	नाइट्राइल रबर (ब्यूना–एन)	$-(CH_2-CH=CH-CH_2-CH(CN)-CH_2)_n-$	(क) $CH_2=CH-CH=CH_2$ (ख) $CH(CN)=CH_2$	तेल-सील (oil seals), हौज़ और टंकी के लिए अस्तर (lining) बनाने में
9.	निओप्रीन	$-(CH_2-C(Cl)=CH-CH_2)_n-$	$CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$	विद्युतरोधी के रूप में और संवाहक पट्टे (conveyor belts) तथा छपाई के रोलर बनाने में
10.	पॉलिऐथिलऐक्रिलेट	$-(CH_2-CH(COOC_2H_5))_n-$	$CH_2=CH-COOC_2H_5$	फ़िल्म और घरेलू पाइप बनाने में तथा कपड़ों की परिसज्जा में
11.	टेरिलीन (डेक्रान)	$-(OOC-C_6H_4-COO-CH_2-CH_2)_n-$	(क) $HOOC-C_6H_4-COOH$ (ख) $HO-CH_2-CH_2-OH$	रस्सियाँ, सुरक्षा पेटियाँ, टायर, डोरियाँ और टैंट आदि बनाने में
12.	ग्लिप्टल	$-(OCH_2-CH_2OOC-C_6H_4-COO)_n-$	(क) $HOOC-C_6H_4-COOH$ (ख) $HO-CH_2-CH_2-OH$	पेंट और मिश्रित प्लास्टिक बनाने में बंधक पदार्थ के रूप में
13.	नाइलॉन–6	$-(NH-(CH_2)_5-C(=O))_n-$	कैप्रोलैक्टम (चक्रीय $-NH-C(=O)-$)	रेशे, प्लास्टिक, टायर, डोरियाँ और रस्सियाँ बनाने में
14.	नाइलॉन–66	$-(NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO)_n-$	(क) $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ (ख) $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$	ब्रुश, संश्लिष्ट रेशे, पैराशूट, रस्सियाँ और कालीन बनाने में
15.	बैकेलाइट	$-(C_6H_2(OH)-CH_2-C_6H_2(OH)-CH_2)_n-$	(क) HCHO (ख) C_6H_5OH	गियर, रक्षक परत और बिजली की फिटिंग (fittings) बनाने में
16.	यूरिया–फॉर्मेल्डीहाइड रेजिन	$-(NH-CO-NH-CH_2)_n-$	(क) HCHO (ख) NH_2CONH_2	न टूटने वाले कप और स्तरित चादरें (laminated sheets) बनाने में

17.	मैलैमीन–फॉर्मेल्डीहाइड रेजिन	$-\!\!\left(HN-C_3N_3(NH_2)-NH-CH_2\right)_n\!\!-$	(क) $H_2N-C_3N_3(NH_2)-NH_2$ (ख) HCHO	प्लास्टिक के बर्तन और न टूटने वाले कप-प्लेट बनाने में
18.	पॉलि-β-हाइड्रॉक्सी ब्यूटिरेट-सह-β-हाइड्रॉक्सीवैलेरेट (PHBV)	$-\!\!\left(O-\underset{R}{CH}-CH_2-\underset{O}{\overset{\|\|}{C}}O\right)_n\!\!-$ $R = CH_3, C_2H_5$	(क) $CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-COOH$ (ख) $CH_3-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-COOH$	पैकेजिंग में, हड्डियों के लिए युक्तियाँ बनाने में और नियंत्रित औषध मोचन में

ग्यूलिओ नाटा
(1903-1979)

ग्यूलिओ नाटा का जन्म सितंबर 1903 में गिनोवा के पास इटली में इम्पीरिया नामक स्थान पर हुआ। आपने रसायन इंजीनियरी में 1924 में मिलन पॉलिटेक्निक से डॉक्टरेट की उपाधि प्राप्त की। आपको जीगलर नाटा उत्प्रेरकों की खोज़ के लिए संयुक्त रूप से जर्मन रसायनज्ञ जीगलर के साथ 1963 का नोबेल पुरस्कार प्राप्त हुआ। आपके कार्य ने पॉलिप्रोपलीन रेज़िन को जन्म दिया जिसका उत्पादन प्रोपलीन के त्रिविम–नियमित बहुलकों के बहुलकीकरण के रूप में हुआ। संश्लिष्ट परतों, रेशों तथा रबर आदि का निर्माण करने वाले उच्च बहुलकों के विकास हेतु नाटा का योगदान अत्यधिक उपयोगी है। इस कार्य से वर्तमान में घरेलू एवं व्यावसायिक समाज के लिए महत्त्वपूर्ण भवन सामग्री उपलब्ध हुई है।

सारांश

बहुलक पुनरावर्ती एकलक इकाईयाँ युक्त उच्च आण्विक द्रव्यमान के दीर्घ आकार अणु हैं जो संश्लेषित तथा प्राकृतिक दोनों प्रकार के हैं (एकक 17)। संश्लिष्ट बहुलक उनके संघटन, बहुलकीकरण के प्रकार और अंतराअणुक बलों की प्रकृति के आधार पर वर्गीकृत किए जा सकते हैं।

संकलन बहुलकीकरण साधारणतया ऐल्कीनों और उनके व्युत्पन्नों का किया जाता है, जो मूलक, धनायन अथवा ऋणायन मध्यवर्तियों द्वारा शृंखला वृद्धि क्रियाविधि द्वारा संपन्न होता है। ये मध्यवर्ती क्रमशः प्रकाश/मूलकों, अम्लों और क्षारकों के उपयोग द्वारा बनाए जा सकते हैं। एकलकों के मिश्रण का बहुलकीकरण करने पर ऐसा सहबहुलक प्राप्त होता है, जिसमें प्रत्येक एकलक की कई इकाईयाँ उपस्थित होती हैं। 1,3- डाईन 1,2- अथवा 1, 4- प्रकार से बहुलकीकृत हो सकती हैं। जिससे प्राप्त उत्पाद में ऐल्कीन से प्राप्त उत्पाद के विपरीत द्वि-आबंध उपस्थित होते हैं। प्राकृतिक रबर आइसोप्रीन का रैखिक बहुलक है, जिसे सल्फर के साथ गरम कर वल्कनित किया जाता है। सल्फर द्वि-आबंधों अथवा विभिन्न शृंखलाओं की ऐलिलिक सक्रिय स्थितियों पर आबंध बनाकर अनुप्रस्थ बंध स्थापित करता है। वल्कनित रबर के भौतिक गुणधर्म अपेक्षाकृत अधिक अच्छे होते हैं। संश्लिष्ट रबर साधारणतया ऐल्कीन और 1,3- ब्यूटाडाईन व्युत्पन्नों के सहबहुलकीकरण से प्राप्त किए जाते हैं। उपर्युक्त ऐल्कीन के संकलन बहुलकीकरण द्वारा पॉलिथीन, पी.वी.सी., ऑरलॉन, टेफ्लॉन और अनेक संश्लिष्ट रबर बनाए जाते हैं।

ऐसे एकलकों, जिनमें दो अथवा अधिक क्रियात्मक समूह; जैसे – -OH, $-NH_2$, -COOH आदि उपस्थित होते हैं, वे संघनन बहुलकीकरण में H_2O, NH_3 आदि के विलोपन द्वारा एस्टर, ऐमाइड आदि बंध निर्मित होते हैं। यहाँ तक कि फीनॉल के फॉर्मेल्डिहाइड के साथ इलेक्ट्रॉनस्नेही ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन द्वारा भी कार्बन-कार्बन आबंध युक्त बहुलक प्राप्त होता है। प्रत्येक संघनन पद के फलस्वरूप दो या अधिक क्रियात्मक समूह युक्त उत्पाद

बनता है और बहुलकीकरण पदशः आगे बढ़ता है। नाइलॉन, डेक्रान और बैकेलाइट संघनन बहुलकों के प्रमुख *उदाहरण हैं।*

संश्लिष्ट बहुलकों की निम्नीकरण के प्रति निष्क्रियता के कारण पर्यावरण संबंधी कई समस्याएँ उत्पन्न हो गई हैं। जैव बहुलकों का एंज़ाइमों द्वारा निम्नीकरण होता है, अतः विकल्प के रूप में एस्टर, ऐमाइड आदि क्रियात्मक समूह युक्त संश्लिष्ट जैव निम्नीकरणीय बहुलकों का विकास किया जा रहा है। इनके उपयोग चिकित्सा में टांके लगाने, अंगों के रोपण और औषधियों के मोचन के क्षेत्रों में किए जा रहे हैं। पी.एच.बी.वी. (PHBV), पी.एल.एल.ए. (PLLA) और नाइलॉन-2-नाइलॉन-6 इस प्रकार के पदार्थों के कुछ उदाहरण हैं।

अभ्यास

16.1 (-NH-CHR-CO-)n, एक समबहुलक है अथवा सहबहुलक?

16.2 क्या कोई सहबहुलक, संकलन और संघनन बहुलकीकरण दोनों प्रक्रियाओं द्वारा बनाया जा सकता है अथवा नहीं? उदाहरण सहित समझाइए।

16.3 मुक्त मूलक अभिक्रिया प्रारंभ करने वाले किसी अभिकर्मक की संरचना लिखिए। यह किस प्रकार कार्य करता है?

16.4 किसी ऐल्कीन के मुक्त मूलक बहुलकीकरण की प्रक्रिया लिखिए।

16.5 निम्नलिखित बहुलकों को प्राप्त करने के लिए प्रयुक्त एकलकों की संरचना लिखिए।
(क) पी.वी.सी. (PVC) (ख) टेफ्लॉन (ग) पी.एम.एम.ए. (PMMA)

16.6 मुक्त मूलक बहुलकीकरण में अतिशुद्ध एकलक का ही उपयोग क्यों करना चाहिए?

16.7 वाइनिली मुक्त मूलक बहुलकीकरण में कार्बन टेट्राक्लोराइड की उपस्थिति अभिक्रिया को किस प्रकार प्रभावित करती है? किसी उपयुक्त उदाहरण की सहायता से स्पष्ट कीजिए।

16.8 1,3-ब्यूटाडाईन किस तरह विभिन्न प्रकार से बहुलकीकृत होती है?

16.9 स्टाइरीन का ऋणायनी बहुलकीकरण आसानी से क्यों होता है?

16.10 इलेक्ट्रॉन दाता समूहयुक्त वाइनिली एकलकों का धनायनी बहुलकीकरण वरीयतापूर्वक क्यों होता है?

16.11 आप ऐक्रिलोनाइट्राइल का बहुलकीकरण धनायनी परिस्थितियों में करना पसंद करेंगे अथवा ऋणायनी परिस्थितियों में? अपने चयन को कारण सहित स्पष्ट कीजिए।

16.12 प्राकृतिक रबर की संरचना स्पष्ट कीजिए।

16.13 आइसोप्रीन के मुक्त मूलक संकलन बहुलकीकरण को स्पष्ट कीजिए।

16.14 रबर अणुओं में द्वि-आबंध की उपस्थिति उनकी संरचना और अभिक्रियाशीलता को किस प्रकार प्रभावित करती हैं?

16.15 वल्कनीकरण प्राकृतिक रबर के गुणधर्मों को किस प्रकार परिवर्तित करता है?

16.16 नाइलॉन-66 और नाइलॉन-6 के नामों में 66 और 6 संख्याएँ क्यों लिखी जाती हैं?

16.17 समीकरणों की सहायता से स्पष्ट कीजिए, कैप्रोलैक्टम से डेक्रॉन किस प्रकार प्राप्त की जाती है?

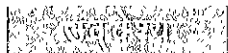
16.18 तापदृढ़ और तापसुघट्य बहुलकों में क्या अंतर है?

16.19 बैकेलाइट का विरचन किस प्रकार होता है? अभिक्रियाओं को समीकरणों की सहायता से स्पष्ट कीजिए।

16.20 पॉलिऐक्रिलेटों और पॉलिएस्टरों के मध्य अंतर को स्पष्ट कीजिए।

16.21 पी.एच.बी.वी. (PHBV) क्या है?

एकक 17

जैव-अणु
(BIOMOLECULES)

"समस्त जैविक प्रक्रम रासायनिक रूपांतरण हैं।"

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप :

- प्रकृति में ऊर्जा चक्र को नियंत्रित करने में जीवित कोशिका की भूमिका स्पष्ट कर पाएँगे।
- महत्त्वपूर्ण जैव-अणुओं; जैसे – कार्बोहाइड्रेटों, प्रोटीनों, न्यूक्लीक अम्लों तथा लिपिडों के आधारभूत रसायन को जान पाएँगे।
- जैव प्रणालियों में उपस्थित कुछ जैव-अणुओं को वर्गीकृत कर पाएँगे तथा उनके कार्य को स्पष्ट कर पाएँगे।
- प्रोटीनों की द्वितीयक तथा तृतीयक संरचनाओं तथा डी.एन.ए. (DNA) की द्विकुंडलीय संरचना को स्पष्ट कर सकेंगे।
- आनुवंशिक कोड (genetic code) तथा आधारभूत आनुवंशिक क्रियाविधि, डी.एन.ए. प्रतिकृति (replication), अनुलेखन (transcription) तथा प्रोटीन संश्लेषण को स्पष्ट कर सकेंगे।

जैव प्रणालियों में सामान्यतः उपस्थित जैव अणु, कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन, ऐंजाइम, लिपिड, विटामिन हार्मोन, न्यूक्लीक अम्ल तथा ऊर्जा संग्रहण व विनिमय के लिए उत्तरदायी यौगिक; जैसे – ऐडेनोसिन ट्राइफॉस्फेट हैं। कई जैव-अणु बहुलक हैं जो संश्लेषित बहुलकों की भाँति ही हैं और जिनके विषय में आपने एकक 16 में पढ़ा है। उदाहरणस्वरूप, स्टार्च, प्रोटीन, न्यूक्लिक अम्ल क्रमशः सरल शर्कराओं, ऐमीनों अम्लों तथा न्यूक्लिओटाइडों के संघनन बहुलक हैं। अधिकांश जैव-रासायनिक अभिक्रियाएँ तनु विलयन, (pH~7) शरीर ताप (लगभग 37°C) तथा 1 बार दाब पर संपन्न होती हैं। जैव-रासायनिक अभिक्रियाएँ असाधारण वर्णात्मकता तथा अविश्वसनीय गति से संपन्न होती है। अधिकांश जैव-अणु अति वृहत्त तथा अत्यधिक जटिल हैं। उनकी अभिक्रियाएँ जटिल क्रियाविधियों द्वारा संपन्न होती हैं। जैव-अणु जीवित प्रणाली के साथ निम्न क्रम में संबंधित होते हैं:

जीवित प्रणाली → अंग → ऊतक → कोशिका → कोशिकांग अथवा अणक → जैव–अणु (कार्बोहाइड्रेड, प्रोटीन, लिपिड न्यूक्लीक अम्ल)।

जैव-अणुओं के रसायन पर चर्चा करने से पूर्व हम वनस्पति तथा प्राणियों में ऊर्जा के स्रोत के विषय में जानेंगे जो उनकी वृद्धि तथा पोषण के लिए उत्तरदायी हैं।

17.1 कोशिका तथा ऊर्जा चक्र

कोशिका जीवित प्रणाली की आधारभूत संरचना तथा क्रियात्मक इकाई है। जिस प्रकार हमें दौड़नें, कूदने तथा सोचने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है उसी प्रकार कई कार्यों के लिए कोशिका को कोशिकीय ऊर्जा की निरंतर आपूर्ति होती रहनी चाहिए ताकि ये क्रियाकलाप संपन्न होते रहें।

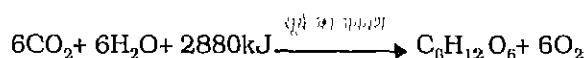
कोशिकाओं को ऊर्जा की आवश्कता अणुओं को कोशिका तथा वातावरण के मध्य कोशिकाओं के मध्य अथवा कोशिका के अंदर सक्रिय परिवहन के लिए होती है। अतः हमको प्रचुर-ऊर्जायुक्त खाद्य अणुओं की आवश्यकता होती है, जो आक्सीकृत होकर आवश्यक कोशिकीय ऊर्जा प्रदान कर सकें। *कोशिकाओं को ग्लूकोस सदृश अणुओं के ऑक्सीकरण से* ऊर्जा मिलती है। यह ऑक्सीकरण जटिल तथा नियंत्रित विधि से जैव-उत्प्रेरकों के रूप में ऐंजाइमों दवारा संपन्न होता है। कोशिकाओं में ऊर्जा का एक अंश ए.टी.पी. (ATP – ऐडेनोसिन ट्राइफॉस्फेट) के निर्माण से युग्मित होता है, जो कोशिका के अंदर कई रासायनिक अभिक्रियाओं को संपन्न करने में प्रयुक्त होती है।

चित्र **17.1** *कोशिका की संरचना*

कुछ अभिक्रियाएँ ऊर्जाशोषी *(endergonic)* होती हैं, अर्थात् उनकी गिब्स ऊर्जा $\Delta G > 0$ होती है तथा इस रूप में वर्जित प्रतीत होती हैं। परंतु ऐसी अभिक्रियाओं को उपयुक्त ऊर्जाक्षेपी *(exergonic)* अभिक्रियाएँ जिसकी $\Delta G < 0$ के साथ युग्मित कर इच्छित दिशा में संपन्न किया जा सकता है। यहाँ पर अभिक्रियाओं के युग्नन से अभिप्रत्य यह है कि दोनों अभिक्रियाओं को एक साथ संपन्न किया जाए। आप एकक 4 (खंड 4.6.4) में पढ़ चुके हैं कि ए.टी.पी. का ए.डी.पी. (ADP- ऐडेनोसिन डाइफॉस्फेट) में परिवर्तन अत्यधिक ऊष्माक्षेपी ($\Delta G^\circ = -31.0$ kJ mol^{-1}) है तथा यह किसी भी ऊष्मागतिक रूप से वर्जित अभिक्रिया को इच्छित दिशा में संपन्न होने के लिए प्रेरित कर सकता हैं। यह सामान्यतः हमारे शरीर में कई उपापचयी (metabolic) प्रक्रियाओं में होता है।

17.1.1 प्रकाश-संश्लेषण तथा ऊर्जा

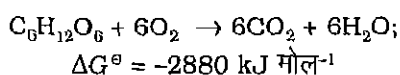
जीवन की प्रक्रियाओं के लिए आवश्यक ऊर्जा मूलतः सूर्य से प्राप्त होती है। प्रकाश-संश्लेषण की प्रक्रिया में हरे पौधे सूर्य से ऊर्जा अवशोषित कर कार्बन डाइऑक्साइड (CO_2) तथा जल (H_2O) को ग्लूकोस तथा ऑक्सीजन में परिवर्तित करते हैं। प्रकाश-संश्लेषण एक जटिल प्रक्रिया है, जो कई क्रमिक पदों में संपन्न होता है। कुल अभिक्रिया इस प्रकार है:

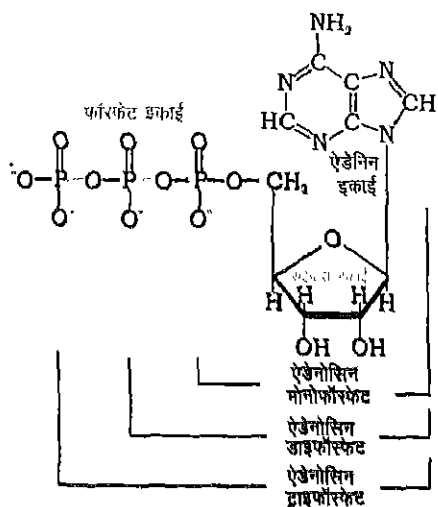
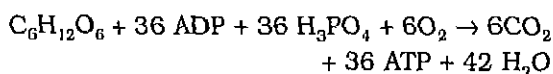
$$6CO_2 + 6H_2O + 2880\text{kJ} \xrightarrow{\text{सूर्य का प्रकाश}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

प्रकाश-संश्लेषण दवारा उत्पन्न ऑक्सीजन ही हमारे वातावरण की संपूर्ण ऑक्सीजन का स्रोत है। प्रकाश-संश्लेषण साधारणतः दो प्रकार की अभिक्रियाएँ दवारा संपन्न होता है – *प्रकाशित अभिक्रियाएँ* (light reactions), जो केवल प्रकाश-ऊर्जा की उपस्थिति में ही होती है तथा दूसरी *अप्रकाशिक अभिक्रियाएँ* (dark reactions), जो अंधेरे में भी संपन्न हो सकती हैं क्योंकि वे प्रकाश-ऊर्जा पर आधारित नहीं होती। अप्रकाशिक अभिक्रियाएँ ए.टी.पी. (ATP) के जल-अपघटन दवारा उत्पन्न उच्च ऊर्जा दवारा संपन्न होती हैं। वनस्पति कोशिका में उपस्थित *क्लोरोप्लास्ट* मुक्त ऊर्जा को अवशोषित कर लेते हैं। यहाँ पर क्रमिक अभिक्रियाओं के माध्यम से जल ऑक्सीकृत होकर ऑक्सीजन देता है तथा इसके फलस्वरूप प्राप्त ऊर्जा, ऊर्जा-संग्राहक यौगिकों; जैसे – ए.टी.पी. के आबंधों में संग्रहित होती है। वास्तव में ए.टी.पी. *अप्रकाशिक अभिक्रियाओं* का संचालन करती हैं, जिनके फलस्वरूप CO_2 तथा हाइड्रोजन (जल से प्राप्य) ग्लूकोस तथा अन्य कार्बोहाइड्रेडों में परिवर्तित होते हैं।

उपयुक्त उत्प्रेरक की उपस्थिति में ए.टी.पी. अपने ट्राई फॉस्फेट समूहों से P-O आबंधों के तीन-पदीय जल-अपघटन दवारा ऊर्जा मुक्त करती है। प्रथम पद में ए.टी.पी., ए.डी.पी. में जल-अपघटित होती है तथा 31kJ मोल$^{-1}$ गिब्ज ऊर्जा मुक्त करती है। दवितीय पद में ए.डी.पी., ए.एम.पी. (AMP- ऐडेनोसिन मोनोफॉस्फेट) में परिवर्तित होती है तथा ऊर्जा की लगभग उतनी ही मात्रा उत्पन्न करती है। जल-अपघटन

के अंतिम पद में ए.एम.पी., ऐडेनोसिन में परिवर्तित होती है और केवल 14kJ मोल गिब्ज ऊर्जा मुक्त होती है।

जीवित वनस्पति प्रकाश-संश्लेषण द्वारा उत्पन्न ग्लूकोस को डाइसैकेराइडों, पॉलिसैकेराइडों, स्टार्च, सेलुलोस, प्रोटीनों तथा तेलों में परिवर्तित कर सकती है। अंतिम उत्पाद वनस्पति के प्रकार तथा इसकी जैव-रसायनी जटिलता पर निर्भर होते हैं। अतः वनस्पति, प्राणियों तथा मनुष्यों के लिए ऊर्जा के प्रमुख स्रोत हैं। यह क्रिया ग्लूकोस के ऑक्सीकरण द्वारा प्रदर्शित की जा सकती है, जो वास्तव में प्रकाश-संश्लेषण की विपरीत अभिक्रिया है।

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O;$$
$$\Delta G^{\ominus} = -2880 \text{ kJ मोल}^{-1}$$

मुक्त ऊर्जा के कुछ अंश का उपयोग हो जाता है जबकि शेष ऊर्जा संग्रहित हो जाती है और जिसका उपयोग अगली अभिक्रिया के लिए होता है :

$$C_6H_{12}O_6 + 36\ ADP + 36\ H_3PO_4 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 36\ ATP + 42\ H_2O$$

चित्र 17.2 ATP के उच्च ऊर्जा फॉस्फेट आबंध लाल रंग द्वारा दर्शाए गए हैं। जल-अपघटन के पश्चात् उच्च मात्रा में ऊर्जा मुक्त होती है। संघटक इकाईयाँ जैसे – फॉस्फेट, राइबोस, तथा ऐडेनिन भी चिह्नित हैं।

अब हम प्रमुख जैव-अणुओं के रसायन पर विचार करेंगे।

17.2 कार्बोहाइड्रेट

कार्बोहाइड्रेटों का सामान्य सूत्र $C_x(H_2O)_y$ है। ये ध्रुवण घूर्णक (optically active) पॉलिहाइड्रॉक्सीऐल्डिहाइड अथवा कीटोन हैं। कार्बोहाइड्रेट सैकैराइड भी कहलाते हैं। हमारे भोजन के मूल अवयव कार्बोहाइड्रेट ही हैं। हम रूई, लिनन (सन) तथा रेयॉन (rayon) के रूप में सैलुलोस द्वारा निर्मित वस्त्रों से अपना शरीर ढंकते हैं। हम लकड़ी के रूप में सेलुलोस से फर्नीचर तथा घरों का निर्माण करते हैं। इस प्रकार हमारे जीवन की आधारभूत आवश्यकताएँ, भोजन, वस्त्र तथा मकान कार्बोहाइड्रेड के द्वारा पूरी होती हैं।

17.2.1 वर्गीकरण

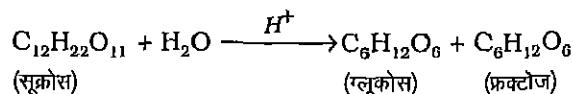
कार्बोहाइड्रेटों को उनके जल-अपघटन तथा उसके फलस्वरूप निर्मित उत्पादों की संख्या के आधार पर उसके तीन मुख्य वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है।

1. मोनोसैकेराइड (Monosaccharides): इनको और अधिक सरल यौगिकों में जल-अपघटित नहीं किया जा सकता हैं। मोनोसैकेराइड में कार्बन परमाणुओं की संख्या तथा उसमें उपस्थित ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन क्रियात्मक समूह के आधार पर उनके वर्गीकरण के लिए प्रयुक्त शब्द सारणी 17.1 में दिए गए हैं।

सारणी 17.1 : विभिन्न मोनोसैकेराइड

कार्बन परमाणु	सामान्य शब्द	ऐल्डिहाइड	कीटोन परमाणु
3	ट्रायोस	ऐल्डोट्रायोस	कीटोट्रायोस
4	टैट्रोस	ऐलोटैट्रोस	कीटोटैट्रोस
5	पेंटोस	ऐल्डोपेंटोस	कीटोपेंटोस
6	हैक्सोस	ऐल्डोहैक्सोस	कीटोहैक्सोस
7	हैप्टोस	ऐल्डोहैप्टोस	कीटोहैप्टोस
....			

2. ऑलिगोसैकेराइड (Oligosaccharides): ऑलिगो-सैकेराइड वे कार्बोहाइड्रेट हैं जो जल-अपघटन करने पर मोनोसैकेराइड अणुओं की कुछ (ग्रीक भाषा में *oligo*, few अर्थात् कुछ) किंतु निश्चित संख्या (2-10) प्रदान करते हैं। उदाहरणस्वरूप, डाइसैकेराइड जल-अपघटित होकर दो मोनोसैकेराइड अणु देते हैं।

$$\underset{\text{(सूक्रोस)}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{(ग्लूकोस)}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{(फ्रक्टोज)}}{C_6H_{12}O_6}$$

रैफिनोस जो एक ट्राइसैकेराइड है, जल-अपघटित होकर ग्लूकोस, फ्रक्टोज तथा गैलेक्टोस देता है।

3. पॉलिसैकेराइड (Polysaccharides): ये उच्च आण्विक द्रव्यमान के कार्बोहाइड्रेट हैं, जो जल-अपघटित होने पर मोनोसैकेराइडों के अनेक अणु देते हैं। स्टार्च

तथा सैलुलोस इनके उदाहरण हैं। दोनों का सामान्य सूत्र $(C_6H_{10}O_5)_n$ है।

$$\underset{\text{स्टार्च अथवा सेलुलोस}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + n\,H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{ग्लूकोस}}{n\,C_6H_{12}O_6}$$

सामान्य रूप में मोनोसैकेराइड तथा ऑलिगोसैकेराइड क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ है; जो जल में विलेय हैं तथा जिनका स्वाद मीठा है। इनको सामूहिक रूप से शर्करा कहते हैं। दूसरी ओर पॉलिसैकेराइड अक्रिस्टलीय जल में अविलेय तथा स्वादहीन होते हैं, जिनको **अशर्करा** कहते हैं।

कार्बोहाइड्रेटों को अपचायी तथा अनापचायी शर्कराओं के रूप में भी वर्गीकृत किया जा सकता है। वे सभी कार्बोहाइड्रेट जिनमें मुक्त ऐल्डिहाइड अथवा कीटोनिक समूह उपस्थित होता है तथा जो फेलिंग विलयन और टालेंस अभिकर्मक को अपचित करते हैं, अपचायी शर्करा कहलाते हैं। सभी मोनोसैकेराइड, ऐल्डोस अथवा कीटोस, **अपचायी शर्करा** हैं। डाइसैकेराइड में मोनोसैकेराइडों का अपचायी समूह अर्थात् ऐल्डिहाइडिक अथवा कीटोनिक समूह आबंधित होने पर ये *अनापचयी शर्करा* होती हैं; जैसे – सूक्रोज। परंतु ऐसे डाइसैकेराइड जिनमें क्रियात्मक समूह मुक्त होते हैं, अपचायी शर्करा होते हैं, जैसे – माल्टोस तथा लैक्टोस।

17.2.2 मोनोसैकेराइड

सभी कार्बोहाइड्रेट या तो मोनोसैकेराइड हैं अथवा वे जल-अपघटित होने पर मोनोसैकेराइडों में परिवर्तित हो जाते हैं। ग्लूकोस तथा फ्रक्टोज, क्रमशः ऐल्डोहैक्सो तथा ऐल्डोकीटोस के विशिष्ट उदाहरण हैं। इनको निम्नलिखित सूत्रों द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

```
HC=O            CH2OH
 |               |
(HCOH)4         C=O
 |               |
 CH2OH          (CHOH)3
                 |
                CH2OH
```

ग्लूकोस **फ्रक्टोस**

17.2.3 ग्लूकोस (डेक्सट्रोज; द्राक्ष-शर्करा) $C_6H_{12}O_6$

प्रकृति में ग्लूकोस स्वतंत्र एवं संयुक्त दोनों ही अवस्थाओं में उपस्थित रहता है। यह मीठे फलों तथा शहद में उपस्थित होता है, पके अंगूरो में ग्लूकोस की मात्रा लगभग 20% होती है।

ग्लूकोस को बनाने की विधियाँ

1. सुक्रोस (इक्षु शर्करा अथवा शक्कर) से: सूक्रोस को तनु HCl तथा H_2SO_4 के साथ ऐल्कोहॉलीय विलयन में उबालने पर ग्लूकोस तथा फ्रक्टोस समान मात्रा में प्राप्त होते हैं।

$$\underset{\text{(सूक्रोस)}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{फ्रक्टोस}}{C_6H_{12}O_6}$$

2. स्टार्च से: औद्योगिक स्तर पर ग्लूकोस को स्टार्च के जल-अपघटन से प्राप्त किया जाता है। इसके लिए स्टार्च को तनु H_2SO_4 के साथ 393K तथा दाब पर उबाला जाता है

$$\underset{\text{स्टार्च अथवा सेलुलोस}}{(C_6H_{12}O_5)_n} + n\,H_2O \xrightarrow[\text{393 K; 2-3 बार दाब}]{H^+} \underset{\text{ग्लूकोस}}{n\,C_6H_{12}O_6}$$

17.2.4 ग्लूकोस के गुण

ग्लूकोस में ऐल्डिहाइड के अतिरिक्त एक प्राथमिक $(-CH_2OH)$ तथा चार द्वितीयक (-CHOH) हाइड्रॉक्सी समूह उपस्थित हैं तथा यह निम्नलिखित अभिक्रियाएँ देता है:

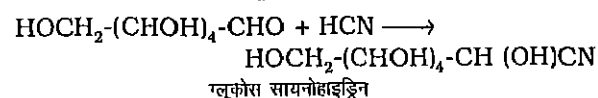
1. ऐसीटिक ऐंहाइड्राइड द्वारा ग्लूकोस का ऐसीटिलीकरण करने पर पेंटाऐसीटेट बनता है, जो ग्लूकोस में पाँच हाइड्रॉक्सिल समूहों की उपस्थिति निश्चित करता है।

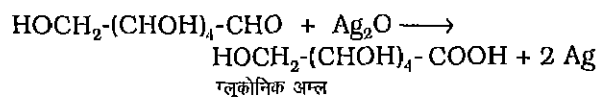
$$OHC\text{-}(CHOH)_4\text{-}CH_2OH \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} OHC\text{-}(CHOCOCH_3)_4\text{-}CH_2OOCCH_3$$

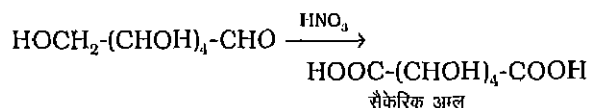
2. ग्लूकोस हाइड्रॉक्सिलएमीन के साथ *अभिक्रिया* कर मोनो ऑक्सीम देता है तथा हाइड्रोजन सायनाइड के एक अुण से संयोग कर सायनोहाइड्रिन बनता है।

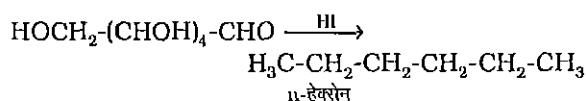
$$HOH_2C\text{-}(CHOH)_4\text{-}CHO + HONH_2 \longrightarrow \underset{\text{ग्लूकोस मोनोऑक्सीम}}{HOCH_2\text{-}(CHOH)_4\text{-}CH{=}NOH}$$

$$HOCH_2\text{-}(CHOH)_4\text{-}CHO + HCN \longrightarrow \underset{\text{ग्लूकोस सायनोहाइड्रिन}}{HOCH_2\text{-}(CHOH)_4\text{-}CH\,(OH)CN}$$

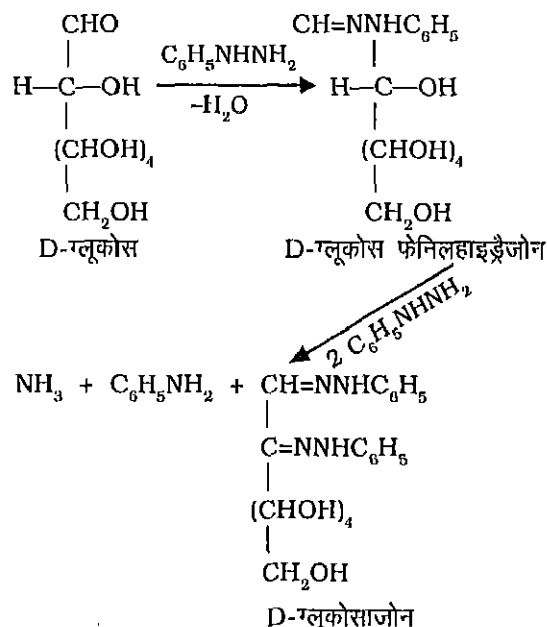
ये अभिक्रियाएँ ग्लूकोस में एक कार्बोनिल समूह की उपस्थिति सिद्ध करती हैं।

3. ग्लूकोस अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट विलयन (टॉलेंस अभिकर्मक) को सिल्वर धातु के रूप में अपचित कर देता है। यह फेलिंग विलयन को भी लाल-भूरे क्यूप्रस ऑक्साइड में अपचित कर स्वयं ग्लूकोनिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है। इससे भी ग्लूकोस में एक ऐल्डिहाइडिक समूह की उपस्थिति की पुष्टि होती है।

$$HOCH_2\text{-}(CHOH)_4\text{-}CHO + Ag_2O \longrightarrow \underset{\text{ग्लूकोनिक अम्ल}}{HOCH_2\text{-}(CHOH)_4\text{-}COOH} + 2\,Ag$$

4. नाइट्रिक अम्ल द्वारा ऑक्सीकरण करने पर ग्लूकोस तथा ग्लूकोनिक अम्ल दोनों ही एक डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल, सैकेरिक अम्ल बनाते हैं। यह ग्लूकोस में एक प्राथमिक ऐल्कोहॉलीय समूह की उपस्थिति प्रदर्शित करता है।

$$HOCH_2\text{-}(CHOH)_4\text{-}CHO \xrightarrow{HNO_3} \underset{\text{सैकेरिक अम्ल}}{HOOC\text{-}(CHOH)_4\text{-}COOH}$$

5. ग्लूकोस HI के साथ लंबे समय तक गरम करने पर n- हेक्सेन बनाता है, जो यह प्रदर्शित करता है कि ग्लूकोस में 6 कार्बन परमाणु एक ऋजु-शृंखला में आबंधित हैं।

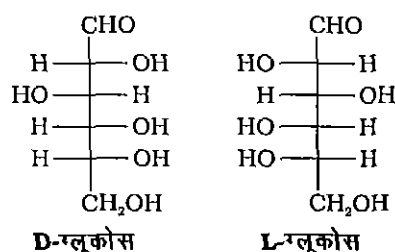
$$HOCH_2\text{-}(CHOH)_4\text{-}CHO \xrightarrow{HI} \underset{\text{n-हेक्सेन}}{H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3}$$

6. ग्लूकोस फेनिल हाइड्रैजीन के साथ अभिक्रिया कर ग्लूकोस फेनिलहाइड्रैजोन बनाता है, जो जल में विलेय होता है। अधिक फेनिलहाइड्रैजीन को प्रयुक्त करने पर, एक डाइहाइड्रेजोन प्राप्त होता है, जिसे ग्लूकोसाजोन कहते हैं।

$$\underset{\text{D-ग्लूकोस}}{CHO\text{-}CH(OH)\text{-}(CHOH)_4\text{-}CH_2OH} \xrightarrow[-H_2O]{C_6H_5NHNH_2} \underset{\text{D-ग्लूकोस फेनिलहाइड्रैजोन}}{CH{=}NNHC_6H_5\text{-}CH(OH)\text{-}(CHOH)_4\text{-}CH_2OH}$$

$$\xrightarrow{2\,C_6H_5NHNH_2} NH_3 + C_6H_5NH_2 + \underset{\text{D-ग्लूकोसाजोन}}{CH{=}NNHC_6H_5\text{-}C{=}NNHC_6H_5\text{-}(CHOH)_4\text{-}CH_2OH}$$

7. सांद्र सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ गरम करने पर ग्लूकोस का रंग पहले पीला और फिर भूरा होता है तथा अंत में वह रेजिनीकृत हो जाता है। परंतु तनु सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गरम करने पर ग्लूकोस का उत्क्रमणीय समावयवीकरण होता है तथा D-ग्लूकोस, D-मैनोस व D-फ्रक्टोज के मिश्रण में परिवर्तित हो जाता है। यह अभिक्रिया *लोब्री-ड-ब्रॉइन वान एकेंसटाइन पुनर्विन्यास* कहलाती है। मैनोस अथवा फ्रक्टोज को क्षार द्वारा अभिकृत करने पर भी यही अभिक्रिया होती है। संभवतः इसी समावयवीकरण के कारण ही फ्रक्टोज फेलिंग तथा टालेंस अभिकर्मकों को क्षारीय माध्यम में अपचित कर देता है, यद्यपि इसमें -CHO समूह उपस्थित नहीं होता।

$$\text{D-ग्लूकोस} \rightleftharpoons \text{D-मैनोस} \rightleftharpoons \text{D-फ्रक्टोज}$$

उपर्युक्त परिणामों के आधार पर ग्लूकोस की संरचना ऋजु-शृंखला के रूप में प्रस्तावित की गई है। D-तथा L-ग्लूकोस के फिशर प्रक्षेपण नीचे दर्शाए गए हैं।

D-ग्लूकोस			L-ग्लूकोस		
	CHO			CHO	
H	—	OH	HO	—	H
HO	—	H	H	—	OH
H	—	OH	HO	—	H
H	—	OH	HO	—	H
	CH_2OH			CH_2OH	

सभी शर्कराओं के विन्यास D-अथवा L-ग्लिसरैल्डिहाइड के साथ संबंध के आधार पर निर्धारित किए गए हैं (एकक 12)।

17.2.5 D-ग्लूकोस की चक्रीय संरचना

बेयर द्वारा प्रस्तावित ग्लूकोस की विवृत-शृंखल संरचना के आधार पर उसकी अधिक अभिक्रियाएँ स्पष्ट की जा सकी। परंतु निम्नलिखित तथ्यों को इसके आधार पर स्पष्ट नहीं किया जा सका।

1. ऐल्डिहाइड समूह उपस्थित होने पर भी ग्लूकोस शिफ-परीक्षण नहीं देता और न ही यह सोडियम बाइसल्फाइट तथा अमोनिया के साथ अभिक्रिया करता है।

2. ग्लूकोस का पेंटाऐसीटेट हाईड्राक्सिलऐमीन के साथ अभिक्रिया नहीं करता, जो CHO- समूह की अनुपस्थिति दर्शाता है।

3. परिवर्ती ध्रुवण घूर्णन (Mutarotation) सांद्र विलयन को 30°C पर क्रिस्टलित करने पर ग्लूकोस का α–रूप प्राप्त होता है, गलनांक 146°C, $[\alpha]_D = (+)\ 111°$ दूसरी ओर गरम संतृप्त जलीय विलयन से 98°C से अधिक ताप पर क्रिस्टलित करने पर ग्लूकोस का β–रूप प्राप्त होता है, (गलनांक 150°C) $[\alpha]_D = (+)\ 19.2°$) ये दोनों रूप ग्लूकोस के ऐनोमर *(anomers)* कहलाते हैं तथा विन्यास में

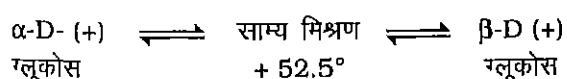
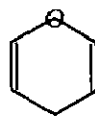
एक-दूसरे से केवल C-1 पर भिन्न होते हैं। दोनों में से किसी को भी जल में विलेय कर विलयन को रखने पर उसका विशिष्ट ध्रुवण घूर्णन धीरे-धीरे परिवर्तित होकर +52.5° पर स्थिर हो जाता है। लेशमात्र अम्ल अथवा क्षारक उत्प्रेरक की उपस्थिति में यह साम्य शीघ्र स्थापित हो जाता है।

यदि किसी ध्रुवण घूर्णक यौगिक के विलयन को कुछ समय रखने पर उसके विशिष्ट ध्रुवण घूर्णन में स्वतः परिवर्तन हो जाए तो यह प्रक्रिया परिवर्ती ध्रुवण घूर्णन कहलाती है।

4. शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड गैस की उपस्थिति में मेथानॉल से क्रिया करने पर ग्लूकोज दो समावयवी मोनोमेथिल व्युत्पन्न, मेथाइल α- D- ग्लूकोसाइड तथा मिथाइल β- D- ग्लूकोसाइड बनाता है। ये ग्लूकोसाइड फेलिंग विलयन को अपचित नहीं करते और न ही हाइड्रोजन सायनाइड अथवा हाइड्रॉक्सिलऐमीन के साथ अभिक्रिया करते हैं, यह मुक्त -CHO समूह की अनुपस्थिति दर्शाता है।

मेथिल ग्लूकोसाइड बनाने में मेथानॉल का केवल एक अणु प्रयुक्त होता है जो यह दर्शाता है कि ग्लूकोस की संरचना हेमिऐसीटल (एकक 14) रूप में है। मेथिल ग्लूकोसाइडों के बनने की क्रिया निम्न हैः

दो मिथाइल ग्लूकोसाइड निर्मित होने के अनुरूप ही ग्लूकोस भी दो चक्रीय रूपों, α-D- ग्लूकोस तथा β-D- ग्लूकोस में उपस्थित होता है।

α-D- (+) ग्लूकोस ⇌ साम्य मिश्रण + 52.5° ⇌ β-D (+) ग्लूकोस

चक्रीकरण के फलस्वरूप ऐनोमरी कार्बन (C-1) असममित हो जाता है तथा इस प्रकार निर्मित -OH समूह फिशर प्रक्षेपण सूत्र में बाईं या दाईं ओर लिखा जा सकता है, जिसके कारण दो समावयव (ऐनोमर) बनते हैं। समावयव जिसमें हाइड्रॉक्सिल समूह C-1 के बाईं ओर लिखा जाता है, β-D- ग्लूकोस कहलाता है तथा वह समावयव जिसमें हाइड्रॉक्सिल समूह दाईं ओर लिखा जाता है, α-D- ग्लूकोस कहलाता है। आर.डी. हावर्थ ने निर्धारित किया कि ये दो समावयव एक-दूसरे के प्रतिबिंब न होने के कारण प्रतिबिंबी समावयव नहीं हैं, *ग्लूकोस की छः सदस्यीय चक्रीय संरचना* पाइरेन से समानता के कारण पाइरेनोस संरचना (α अथवा β-) कहलाती है। पाइरेन में भी एक ऑक्सीजन तथा पाँच कार्बनों द्वारा निर्मित छः सदस्यीय वलय होती है। ग्लूकोस की पाँच सदस्यीय वलय संरचना में फ्यूरेन की तरह एक ऑक्सीजन तथा चार कार्बन होते हैं, यह फ्यूरेनोस संरचना कहलाती है। परंतु प्रकृति में ग्लूकोस पाइरेनोस रूप में ही पाया जाता है, (चित्र 17.3)।

पाइरेन   फ्यूरेन

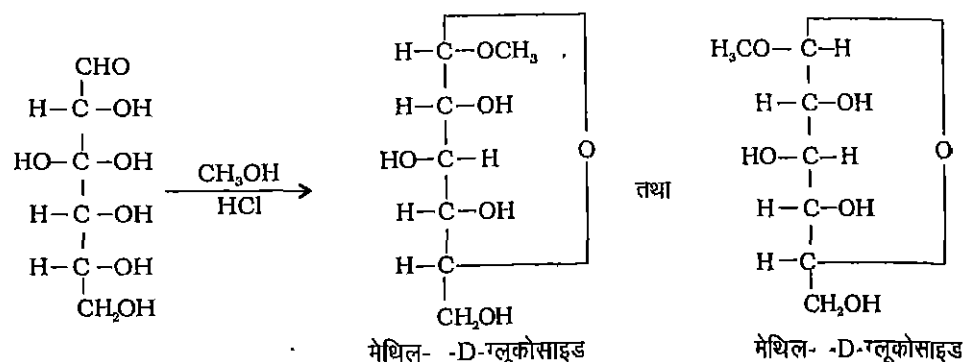
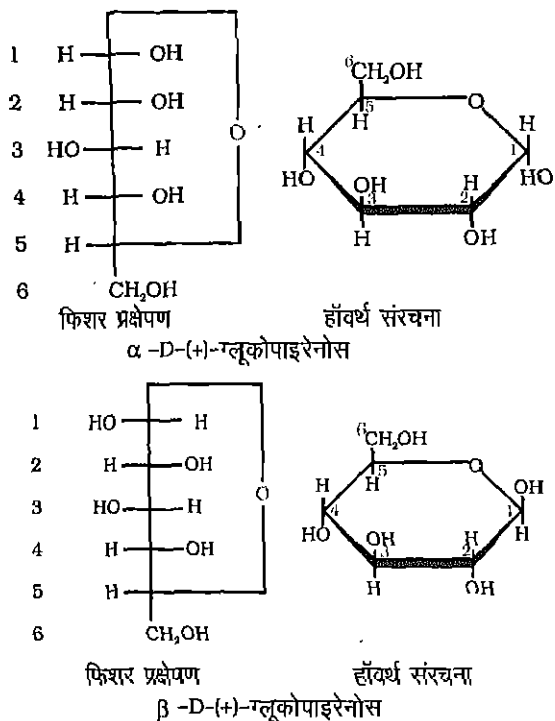
हावर्थ संरचना में वलय का निचला मोटा किनारा प्रेक्षक के समीप है। फिशर प्रक्षेपण में दांईं ओर लिखे समूह हावर्थ संरचना में वलय के तल के नीचे की ओर होते हैं जबकि फिशर प्रक्षेपण में बांईं ओर के समूह वलय के तल के ऊपर की ओर होते हैं।

17.2.6 डाइसैकेराइड

डाइसैकेराइड, मोनोसैकेराइडों के दो अणुओं के संयोग द्वारा बनते हैं। तनु अम्लों अथवा ऐंजाइम द्वारा जल-अपघटित होने पर ये समान अथवा भिन्न मोनोसैकेराइडों के दो अणु बनाते हैं, जैसे :

दो मोनोसैकेराइड इकाईयों के बीच बंध की स्थिति के आधार पर डाइसैकेराइड अपचयी भी हो सकता है और अनापचयी भी। *यदि दोनों मोनोसैकेराइड इकाईयों के*

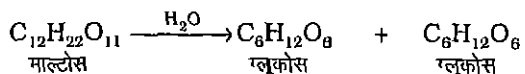
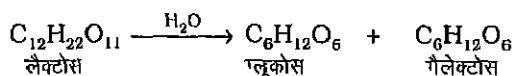
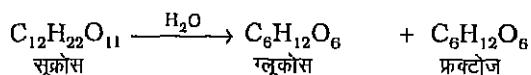
```
   CHO                         ┌─────────────┐        ┌─────────────────┐
H─C─OH                   H─C─OCH3      │   H3CO─C─H             │
HO─C─OH   CH3OH          H─C─OH        │        H─C─OH          │
H─C─OH   ──────→        HO─C─H         O   तथा  HO─C─H          O
H─C─OH     HCl           H─C─OH        │        H─C─OH          │
   CH2OH                 H─C───────────┘        H─C─────────────┘
                           CH2OH                  CH2OH
```

मेथिल- -D-ग्लूकोसाइड   मेथिल- -D-ग्लूकोसाइड

चित्र 17.3 α-D-(+)- ग्लूकोपाइरेनोस की फिशर प्रक्षेपण एवं हॉवर्थ संरचना

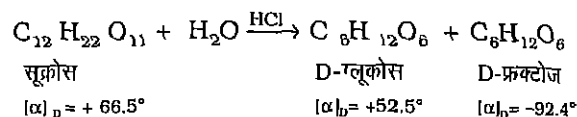
कार्बोनिल क्रियात्मक समूह ग्लाइकोसिडिक बंधन में भाग ले तो डाइसैकेराइड अनापचयी होगा, जैसे – सूक्रोस। परंतु यदि किसी एक मोनोसैकेराइड इकाई का कार्बोनिल समूह मुक्त रहे तो इस प्रकार निर्मित डाइसैकेराइड अपचयी होता है, जैसे माल्टोस तथा लैक्टोस।

$$\underset{\text{सूक्रोस}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{फ्रक्टोज}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{लैक्टोस}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{गैलेक्टोस}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{माल्टोस}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6}$$

17.2.7 सूक्रोस/इक्षु-शर्करा ($C_{12}H_{22}O_{11}$)

यह डाइसैकेराइड पौधों में विस्तृत रूप से पाया जाता है। इसका उत्पादन गन्ने अथवा चुकंदर मूल से किया जाता है। यह रंगहीन, क्रिस्टलीय एवं मीठा पदार्थ है, जो जल में विलेय है। इसका जलीय विलयन दक्षिण ध्रुवण-घूर्णक है, $[\alpha]_D = +66.5°$ तनु अम्ल अथवा इनवर्टेस ऐंजाइम द्वारा जल-अपघटित करने पर इक्षु-शर्करा D- (+)- ग्लूकोस तथा D- (-)- फ्रक्टोज का सम-मोलर मिश्रण देता है।

$$\underset{\substack{\text{सूक्रोस} \\ [\alpha]_D = +66.5°}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{HCl} \underset{\substack{\text{D-ग्लूकोस} \\ [\alpha]_D = +52.5°}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\substack{\text{D-फ्रक्टोज} \\ [\alpha]_D = -92.4°}}{C_6H_{12}O_6}$$

सूक्रोस दक्षिण ध्रुवण-घूर्णक है परंतु जल-अपघटित होने पर यह दक्षिण ध्रुवण-घूर्णक ग्लूकोस तथा वाम ध्रुवण-घूर्णक फ्रक्टोज़ बनाता है। फ्रक्टोज़ का वाम ध्रुवण-घूर्णन (–92.4°) ग्लूकोस के दक्षिण ध्रुवण-घूर्णन (+52.5°) से अधिक होने के कारण, निर्मित मिश्रण वाम ध्रुवण-घूर्णक होता है। अतः सूक्रोस के जल-अपघटन के फलस्वरूप प्राप्त मिश्रण के ध्रुवण–घूर्णन का चिन्ह दक्षिण (+) से वाम (–) में बदल जाता है। यह परिवर्तन **प्रतीपन (inversion)** कहलाता है तथा प्राप्त मिश्रण *प्रतीप शर्करा (invert sugar)* कहलाती है।

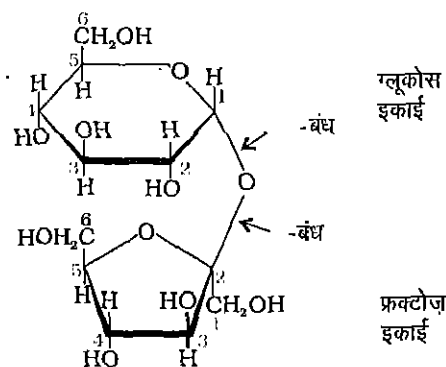
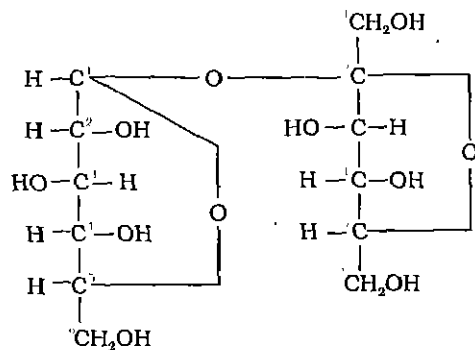
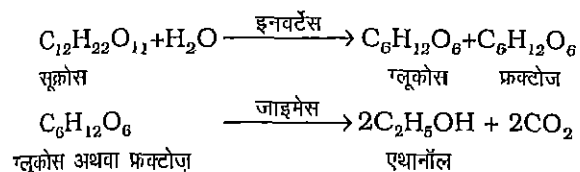
सूक्रोस विलयन को यीस्ट (खमीर) द्वारा किंवित करने पर ऐंजाइम इनवर्टेस सूक्रोस को ग्लूकोस तथा फ्रक्टोज़ में जल-अपघटित कर देता है। ऐंजाइम जाइमेस ग्लूकोस तथा फ्रक्टोज को एथिल ऐल्कोहॉल में परिवर्तित कर देता है।

सूक्रोस की हॉवर्थ संरचना

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{इनवर्टेस}} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

सूक्रोस — ग्लूकोस — फ्रक्टोज

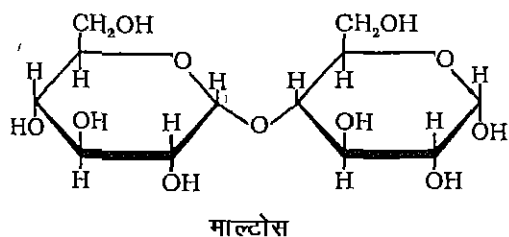
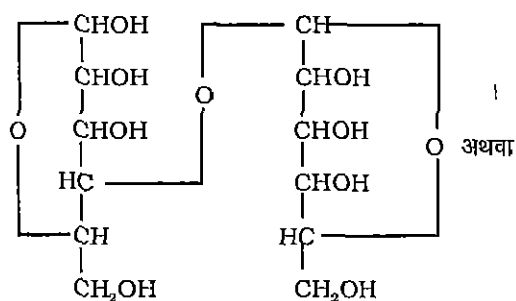
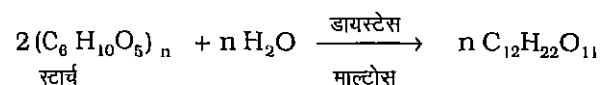
$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{जाइमेस}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

ग्लूकोस अथवा फ्रक्टोज़ — एथानॉल

हॉवर्थ (1927) ने सूक्रोस की निम्नलिखित संरचना प्रस्तावित की। जैसा कि पहले बताया जा चुका है, यह एक अनापचयी शर्करा है।

17.2.8 माल्टोस (माल्ट शर्करा, $C_{12}H_{22}O_{11}$)

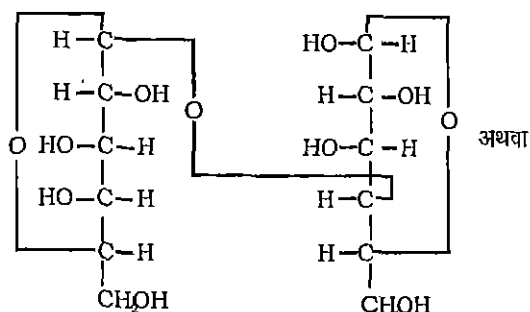
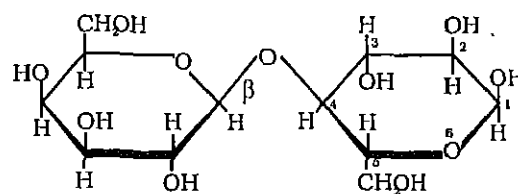
यह अंकुरित जौ (माल्ट) में उपस्थिति ऐंजाइम द्वारा स्टार्च के आंशिक जल-अपघटन के फलस्वरूप प्राप्त होती है।

$$2(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow[\text{माल्टोस}]{\text{डायस्टेस}} nC_{12}H_{22}O_{11}$$

स्टार्च

माल्टोस

जल-अपघटन पर माल्टोस का एक मोल D- ग्लूकोस के दो मोल देता है। माल्टोस एक अपचयी शर्करा है। इसके अणु में दो ग्लूकोस इकाईयाँ, एक इकाई के C-1 तथा दूसरी इकाई के C-4 के मध्य α-ग्लाइकोसिडिक बंध द्वारा जुड़ी रहती हैं। दोनों ग्लूकोस पाइरेनोस रूप में उपस्थित हैं।

17.2.9 लैक्टोस ($C_{12}H_{22}O_{11}$)

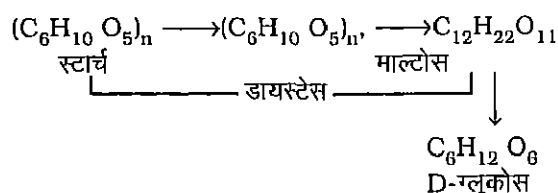
लैक्टोस दुग्ध में उपस्थित होने के कारण दुग्ध-शर्करा भी कहलाती है। तनु अम्ल द्वारा लैक्टोस के जल-अपघटन के फलस्वरूप D-ग्लूकोस तथा D- गैलेक्टोस का सम-मोलर मिश्रण प्राप्त होता है। यह एक अपचयी शर्करा है। लैक्टोस, इमल्सिन नामक ऐंजाइम द्वारा जल-अपघटित हो जाती है। यह ऐंजाइम β-ग्लाइकोसिडिक बंध को विशिष्ट रूप से जल-अपघटित करता है।

लैक्टोस

17.2.10 पॉलिसैकेराइड

इन कार्बोहाइड्रेटों में सैकड़ों यहाँ तक कि हजारों मोनोसैकेराइड इकाईयाँ ग्लाइकोसिडिक बंधों से संयुक्त रहती हैं। पॉलिसैकेराइडों के कुछ उदाहरण, स्टार्च, सेलुलोस, *ग्लाइकोजन तथा डेक्सट्रिन हैं। स्टार्च तथा सेलुलोस सर्वाधिक* महत्त्वपूर्ण पालिसैकेराइड हैं।

स्टार्च/ऐमिलम $(C_6H_{10}O_5)_n$

स्टार्च सभी पौधों, विशेष रूप से उनके बीजों में उपस्थित रहता है। इसके मुख्य स्रोत गेहूँ, मक्का, चावल, आलू, जौ तथा सौरघम (sorghum) हैं। स्टार्च कणिकाओं के रूप में पाया जाता है। जिनका आकार तथा आकृति वनस्पति स्रोत पर निर्भर होते हैं। स्टार्च श्वेत अक्रिस्टलीय चूर्ण है, जो ठंडे जल में अविलेय होता है। इसका जलीय विलयन आयोडीन विलयन के साथ नीला रंग देता है, जो गरम करने पर लुप्त हो जाता है परंतु ठंडा करने पर पुनः प्रगट हो जाता है। तनु अम्लों अथवा ऐंजाइम द्वारा जल-अपघटन करने पर स्टार्च विभिन्न आकार के अणुओं (n > n') माल्टोस तथा अंततः D-ग्लूकोस में परिवर्तित हो जाता है।

$$\underset{\text{स्टार्च}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow{\text{डायस्टेस}} (C_6H_{10}O_5)_{n'} \longrightarrow \underset{\text{माल्टोस}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \longrightarrow \underset{\text{D-ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6}$$

स्टार्च फेलिंग विलयन अथवा टालेंस अभिकर्मक को अपचित नहीं करता और न ही ओसाजोन बनाता है, जो यह दर्शाता है कि सभी ग्लूकोस इकाईयों के हेमीएसीटल हाइड्रौक्सल समूह (C_1-OH) ग्लाइकोसिडिक बंधों द्वारा जुड़े हैं। स्टार्च दो पॉलिसैकेराइडों, ऐमिलोस तथा ऐमिलोपेक्टिन का मिश्रण है। प्राकृतिक स्टार्च में लगभग 10-20% ऐमिलोस तथा 80-90% ऐमिलोपेक्टिन उपस्थित होते हैं।

ऐमिलोस जल में विलेय है तथा आयोडीन के साथ नीला रंग देता है। यह सीधी शृंखला वाला पॉलिसैकेराइड है। जिसमें केवल D-ग्लूकोस इकाईयाँ α-ग्लाइकोसिडिक बंधों द्वारा जुड़ी रहती हैं α-ग्लाइकोसिडिक बंध एक ग्लूकोस इकाई के C-1 तथा अगली ग्लूकोस इकाई के C-4 के बीच होता है। इस प्रकार एमाइलोज में 100–300 D- ग्लूकोस इकाईयाँ हो सकती हैं, अर्थात् इसका आण्विक द्रव्यमान 10,000 से 50,000 की परास में हो सकता है।

ऐमिलोपेक्टिन शाखित-शृंखला पॉलिसैकेराइड है, जो जल में अविलेय है तथा आयोडीन के साथ नीला रंग नहीं देता। यह 25-30 D-ग्लूकोस इकाईयों की शृंखलाओं के द्वारा बना होता है। एक ग्लूकोस इकाई के C-1 तथा अगली ग्लूकोस इकाई के C-4 के बीच α- ग्लाइकोसिडिक बंध (ऐमिलोस की भाँति) होते हैं, परंतु शृंखलाएँ में 1,6 बंध द्वारा जुड़ी रहती हैं।

हमारे लिए स्टार्च भोजन का मुख्य अंग है, मुख की लार में उपस्थित एंजाइम एमाइलेज इसका जल अपघटन कर देता है, अंतिम उत्पाद ग्लूकोस है, जो एक महत्त्वपूर्ण पोषक है।

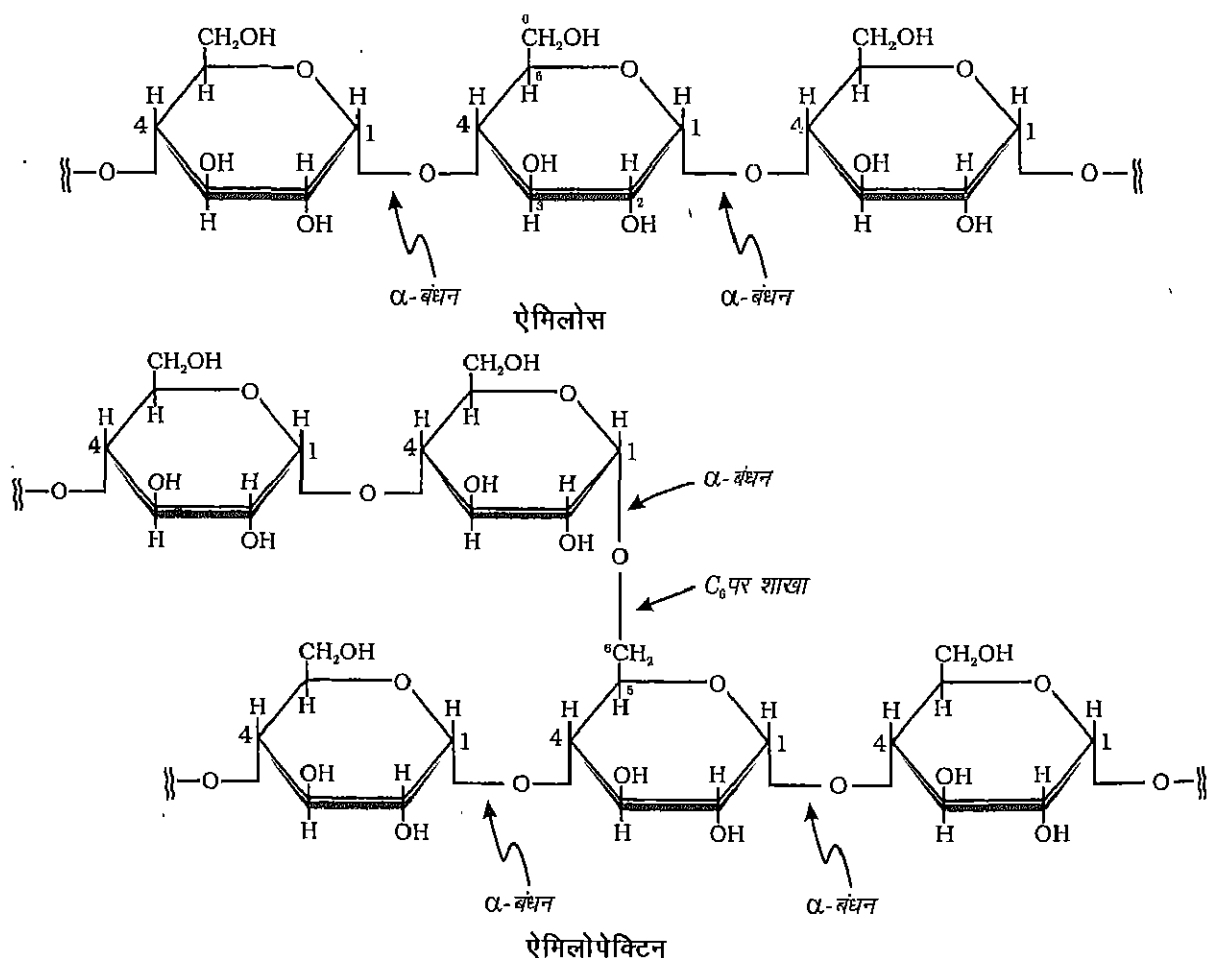
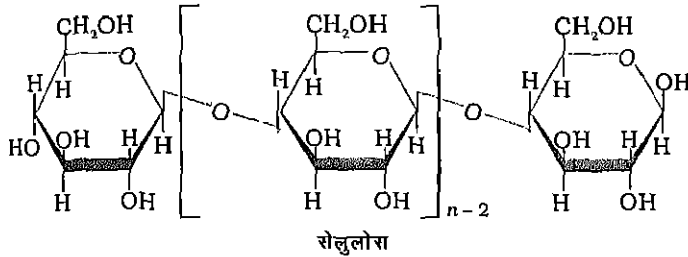
α-बंधन α-बंधन

ऐमिलोस

α-बंधन

C_6 पर शाखा

α-बंधन α-बंधन

ऐमिलोपेक्टिन

सेलुलोस

सेलुलोस $(C_6H_{10}O_5)_n$

यह पौधों की कोशिका भित्ति का मुख्य संघटक है। काष्ठ में 45-50% सेलुलोस होता है, जबकि रूई में इसकी मात्रा 95-95% होती है। यह रंगहीन, अक्रिस्टलीय ठोस है, जो गरम करने पर विघटित हो जाता है। सेलुलोस मुख्यत: रैखिक है तथा पृथक-पृथक अणु आपस में एक दूसरे के साथ अनेक हाइड्रोजन आबंधों द्वारा संरेखित (aligned) होते हैं। यह प्रक्रिया इस संरचना को सुदृढ़ता प्रदान करती है।

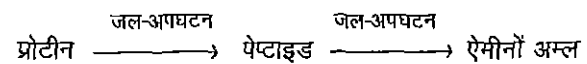
सेलुलास न तो टालेंस अभिकर्मक को और न ही फेलिंग विलयन को अपचित करता है। यह ओसाजोन नहीं बनाता और न ही यह यीस्ट द्वारा किंवित होता है। यह स्टार्च की भाँति सुगमतापूर्वक जल-अपघटित नहीं होता। परंतु तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ अधिक दाब पर गरम करने पर केवल D- ग्लूकोस बनाता है।

सेलुलोस केवल D- ग्लूकोस इकाईयों द्वारा निर्मित सीधी शृंखला वाला पॉलिसैकेराइड है। ग्लूकोस इकाईयाँ β-ग्लाइकोसिडिक बंधों द्वारा जुड़ी रहती हैं जो एक ग्लूकोस इकाई के C-1 तथा अगली ग्लूकोस इकाई के C-4 के बीच निर्मित होती हैं। सेलुलोस का आण्विक द्रव्यमान 50,000-5,00,000 (300-25,000 D-ग्लूकोस इकाईयाँ के परास में होता है। यह रेऑन तथा गन कॉटन के निर्माण में प्रयुक्त होता है।

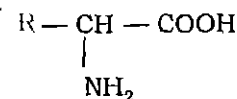
रूमिनेंट *(ruminant)* स्तनधारियों (गाय, भैंस, भेड़ इत्यादि) के आमाशय *(ruman)* में बहुत बड़ी संख्या में सेलूलोस का अपघटन करने वाले निर्वात बैक्टीरिया पाए जाते हैं, जो सेलुलेज एंजाइमों द्वारा इसे विभाजित कर देते हैं। तद्पश्चात् यह पाचन क्रिया द्वारा ग्लूकोस बनाता है। मनुष्य का आमाशय भिन्न प्रकार का होता है तथा यह सेलुकोस के अणुओं को विभाजित करने में असमर्थ है।

17.3 प्रोटीन

प्रोटीन, ऐमीनों अम्लों द्वारा बने उच्च आण्विक द्रव्यमान के जटिल जैव–बहुलक हैं, जो सभी जीवित कोशिकाओं में उपस्थित होते हैं। वनस्पति अथवा प्राणि कोशिका के जीवद्रव्य (अर्थात् प्रोटोप्लाज्म) में 10-20% प्रोटीन उपाथित होती है। प्रोटीन ग्रीक भाषा के *प्रोटिओस (proteios)* शब्द से बना है जिसका अर्थ *सर्वोच्च-महत्व का है*। ऐंजाइमों के रूप में ये जैव-रासायनिक अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करती हैं, *हार्मोनों* के रूप में ये उपापचयी प्रक्रियाओं को नियंत्रित करती हैं तथा *प्रतिरक्षियों* (Antibodies) के रूप में वे शरीर की विषैले पदार्थो से रक्षा करती हैं। सभी प्रोटीनों में कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन तत्व सल्फर तथा उपस्थित हैं। कुछ प्रोटीनों में फॉस्फोरस, आयोडीन तथा धातुएं; जैसे – आयरन, कॉपर, जिंक तथा मैंगनीज की अत्यल्प मात्रा भी उपस्थित होती है। सभी प्रोटीन आंशिक जल-अपघटन करने पर विभिन्न आण्विक द्रव्यमानों के पेप्टाइड देते हैं, जो पूर्ण जल-अपघटित होने पर ऐमीनों अम्लों में बदल जाते हैं।

$$\text{प्रोटीन} \xrightarrow{\text{जल-अपघटन}} \text{पेप्टाइड} \xrightarrow{\text{जल-अपघटन}} \text{ऐमीनों अम्ल}$$

17.3.1 ऐमिनों अम्ल

ऐमीनों अम्लों में ऐमीनों $(-NH_2)$ तथा कार्बोक्सिल (-COOH) क्रियात्मक समूह उपस्थित होते हैं। ऐल्किल शृंखला में दोनों क्रियात्मक समूहों की आपेक्षिक स्थितियों के आधार पर ऐमीनों अम्लों को α, β, γ, δ आदि ऐमीनों अम्लों में वर्गीकृत किया जा सकता है। प्रोटीनों के जल-अपघटन से केवल α-ऐमीनों अम्ल ही प्राप्त होते हैं जिनमें अन्य क्रियात्मक समूह भी उपस्थित हो सकते हैं।

$$R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

α-ऐमीनों अम्ल (R = पार्श्व शृंखला)

17.3.2 ऐमिनों अम्लों का नामकरण

सभी ऐमीनों अम्लों के रूढ़ नाम हैं। ऐसे अम्लों के भी रूढ़ नाम प्रचलित हैं, जिनके आई.यू.पी.ए.सी. नाम कठिन नहीं हैं। जैसे H_2NCH_2COOH का सामान्य नाम, ग्लाइसिन, इसके अन्य नामों α-ऐमीनोऐसीटिक अम्ल अथवा 2-ऐमीनोएथॅनोइक अम्ल की अपेक्षा अधिक प्रयोग में आता है। ये रूढ़ नाम सामान्यत: उस यौगिक का कोई विशिष्ट गुण अथवा इसका स्रोत दर्शाते हैं। उदाहरणत: ग्लाइसिन का यह नाम इसके मीठे स्वाद के कारण हैं (ग्रीक भाषा

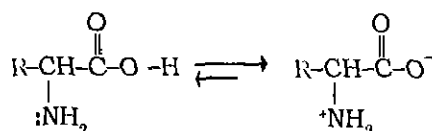
में *ग्लाइकोस (glykos)* का अर्थ मीठा होता है) तथा टाइरोसिन सर्वप्रथम पनीर से प्राप्त किया गया था [ग्रीक में *टाइरोस (tyros)* का अर्थ पनीर है।] प्रत्येक ऐमीनों अम्ल को साधारणतः एक तीन अक्षर के प्रतीक द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। वर्तमान में एक अक्षर का प्रतीक भी प्रयुक्त होता है। सामान्यतः उपलब्ध ऐमीनों अम्लों की संरचनाएँ तथा उनके 3-अक्षर व 1-अक्षर प्रतीक सारणी 17.2 में दिए गए हैं।

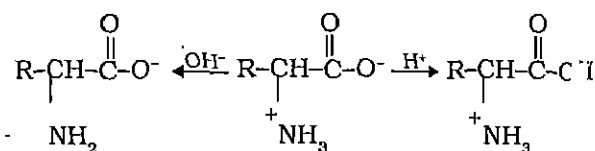
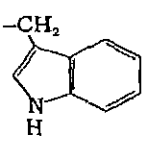
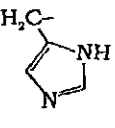
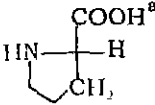
17.3.3 ऐमीनों अम्लों का वर्गीकरण

ऐमीनों अम्लों को उनके अणुओं में उपस्थित ऐमीनों तथा कार्बोक्सिल समूहों की आपेक्षिक संख्या के आधार पर अम्लीय, क्षारकीय अथवा उदासीन वर्गों में वर्गीकृत किया जाता है। ऐमीनो तथा कार्बोक्सिल समूहों की संख्या समान होने पर ऐमीनों अम्ल की प्रकृति उदासीन होती है, कार्बोक्सिल समूहों की अपेक्षा ऐमीनों समूहों की संख्या अधिक होने पर यह क्षारीय तथा कार्बोक्सिल समूहों की संख्या अधिक होने पर यह अम्लीय होते हैं। वे ऐमीनों अम्ल जिनका संश्लेषण शरीर में संभव होता है अनावश्यक ऐमीनों अम्ल कहलाते हैं, जबकि वे ऐमीनों अम्ल जो शरीर में संश्लेषित नहीं हो सकते तथा जिनको भोजन में लेना आवश्यक है, आवश्यक ऐमीनों अम्ल कहलाते हैं। (सारणी 17.2 में चिह्नित)।

17.3.4 α-ऐमिनों अम्लों के भौतिक गुण

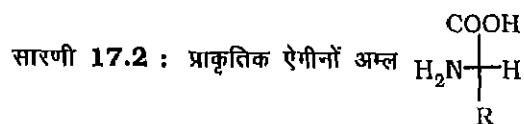
ऐमिनों अम्ल सामान्यतः रंगहीन, क्रिस्टलीय ठोस हैं। ये जल-विलेय और उच्च गलनांक के ठोस हैं, जो साधारण ऐमीनों अथवा कार्बोक्सिलिक अम्लों की तरह व्यवहार नहीं करते, अपितु लवणों की भांति गुण दर्शाते हैं। इसका कारण इनके अणुओं में अम्लीय (कार्बोक्सिल समूह) तथा क्षारकीय (ऐमीनो समूह) समूहों की उपस्थिति है। कार्बोक्सिल समूह जलीय विलयन में एक प्रोटॉन मुक्त कर सकता है, जबकि ऐमीनो समूह एक प्रोटॉन ग्रहण कर सकता है, जिसके फलस्वरूप एक द्विध्रुवीय आयन बनता है। इसे **जिवटर आयन अथवा उभयाविष्ट आयन** (zwitter ion) कहते हैं। यह उदासीन है, परंतु इसमें धनावेश तथा ऋणावेश दोनों ही उपस्थित हैं।

$$R\text{-}CH(\ddot{N}H_2)\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}H \rightleftharpoons R\text{-}CH(\overset{+}{N}H_3)\text{-}C(=O)\text{-}O^-$$

उभयाविष्ट आयनिक रूप में ऐमिनों अम्ल उभयधर्मी प्रकृति दर्शाते हैं तथा वे अम्लों व क्षारकों दोनों के साथ अभिक्रिया करते हैं। अम्लीय विलयन में, कार्बोक्सिलेट समूह (-COO-) एक प्रोटॉन ग्रहण कर कार्बोक्सिल समूह (-COOH) में परिवर्तित हो जाता है जबकि क्षारकीय विलयन में अमोनियम समूह $\left(\overset{+}{N}H_3\right)$ एक प्रोटॉन खोकर ऐमीनो समूह ($-NH_2$) में परिवर्तित हो जाता है।

$$R\text{-}CH(NH_2)\text{-}C(=O)\text{-}O^- \xleftarrow{OH^-} R\text{-}CH(\overset{+}{N}H_3)\text{-}C(=O)\text{-}O^- \xrightarrow{H^+} R\text{-}CH(\overset{+}{N}H_3)\text{-}C(=O)\text{-}OH$$

अम्लीय विलयन में ऐमिनों अम्ल धनायन के रूप में उपस्थित रहता है। जिसके कारण विद्युत् क्षेत्र में यह कैथोड की ओर स्थानांतरित होता है, परंतु क्षारीय विलयन में ऋणायन के रूप में उपस्थित रहने के कारण इसका स्थानांतरण ऐनोड की ओर होता है। एक निश्चित हाइड्रोजन आयन सांद्रता (pH) पर द्विध्रुवीय आयन उदासीन आयन के रूप में उपस्थित होता है जिसके कारण विद्युत् क्षेत्र में उसका किसी भी इलेक्ट्रोड की ओर स्थानांतरण नहीं होता। यह pH उस ऐमीनों अम्ल का **समविमव बिंदु** (isoelectric point) कहलाता है। समविभव बिंदु ऐमिनों अम्ल में उपस्थित अन्य क्रियात्मक समूहों पर निर्भर करता है तथा उदासीन ऐमिनों अम्लों के समविभव बिंदु pH 5.5 से 6.3 के परास में होते हैं। समविभव बिंदु पर ऐमीनों अम्लों की जल में विलेयता अल्पतम होती है। इस गुण का उपयोग प्रोटीन के जल-अपघटन के फलस्वरूप निर्मित ऐमिनों अम्लों के पृथक्करण में किया जाता है।

ग्लाइसिन के अतिरिक्त अन्य सभी प्राकृतिक α-कार्बन परमाणु असममित होता है। ये 'D' तथा 'L' दोनों ही रूपों में उपस्थित होते हैं। इनके फिशर प्रक्षेपण सूत्र में कार्बोक्सिल समूह (-COOH) शीर्ष पर लिखा जाता है। 'D' रूप में एमिनों समूह ($-NH_2$) दाईं ओर लिखा जाता है, जबकि 'L' रूप में यह बाईं ओर होता है। यह ग्लिसरैल्डिहाइडों में हाइड्रॉक्सिल समूह (-OH) की स्थिति के अनुरूप है जो कार्बोहाइड्रेटों का संदर्भ यौगिक हैं (एकक 12)।

'D' तथा 'L' ऐमीनों अम्लों की संरचना में असममित कार्बन पर विन्यास दर्शाते हैं। अधिकतर प्राकृतिक ऐमीनों अम्लों का विन्यास 'L' होता है।

सारणी **17.2 :** प्राकृतिक ऐमीनों अम्ल $H_2N-C(COOH)(H)-R$

ऐमीनों अम्ल का नाम	ऐलिफैटिक पार्श्व शृंखला R का विशिष्ट लक्षण	3-अक्षर प्रतीक	अक्षर कोड
1. ग्लाइसिन	H	Gly	G
2. ऐलेनिन	$-CH_3$	Ala	A
3. वैलिन*	$(H_3C)_2CH-$	Val	V
4. ल्यूसिन*	$(H_3C)_2CH-CH_2-$	Leu	L
5. आइसोल्यूसिन*	$H_3C-CH_2-CH(CH_3)-$	Ile	I
6. आर्जिनिन*	$HN=C(NH_2)-NH-(CH_2)_3-$	Arg	R
7. लाइसिन*	$H_2N-(CH_2)_4-$	Lys	K
8. ग्लूटेमिक अम्ल	$HOOC-CH_2-CH_2-$	Glu	E
9. ऐस्पार्टिक अम्ल	$HOOC-CH_2-$	Asp	D
10. ग्लूटेमिन	$H_2N-C(=O)-CH_2-CH_2-$	Gln	Q
11. ऐस्पेराजिन	$H_2N-C(=O)-CH_2-$	Asn	N
12. थ्रिओनिन*	$H_3C-CHOH-$	Thr	T
13. सेरीन	$HO-CH_2-$	Ser	S
14. सिस्टीन	$HS-CH_2-$	Cys	C
15. मेथिओनिन*	$H_3C-S-CH_2-CH_2-$	Met	M
16. फिनाइऐलेनिन*	$C_6H_5-CH_2-$	Phe	F
17. टाइरोसिन	$(p)HO-C_6H_4-CH_2-$	Tyr	Y
18. ट्रिप्टोफेन*	$-CH_2$ (इंडोल वलय, N-H)	Trp	W
19. हिस्टिडिन*	H_2C- (इमिडाजोल वलय, NH, N)	His	H
20. प्रोलिन	$COOH^a$, HN—C—H, CH_2 (वलय)	Pro	P

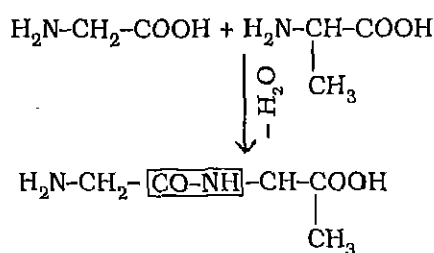
* आवश्यक ऐमीनों अम्ल, a संपूर्ण संरचना

17.3.5 α-ऐमीनों अम्लों के रासायनिक गुण

ऐमीनों अम्ल, अम्लों तथा क्षारकों दोनों ही के साथ लवण बनाते हैं। उनकी रासायनिक अभिक्रियाएँ प्राथमिक ऐमीनों तथा कार्बोक्सिलिक अम्लों के समान हैं (एकक 14 एवं 15)।

17.3.6 पेप्टाइड

हमने इस इकाई में पढ़ा है कि प्रोटीन जल-अपघटित होने पर लघु खंडों में विघटित होते हैं, जो पेप्टाइड कहलाते हैं। पेप्टाइड अंततः α-ऐमीनों अम्लों में परिवर्तित हो जाते हैं। **पेप्टाइड आबंधः** दो भिन्न अथवा समान ऐमिनों अम्लों के मध्य अभिक्रिया में एक अणु का ऐमिनों समूह दूसरे के कार्बोक्सिल समूह के साथ संयोग करता है जिसके फलस्वरूप एक जल अणु मुक्त होता है तथा पेप्टाइड आबंध -CO-NH- बनता है। उदाहरणस्वरूप, ग्लाइसिन का कार्बोक्सिल समूह ऐलेनिन के ऐमिनो समूह के साथ निम्नलिखित प्रकार से संयोग करता है।

$$H_2N\text{-}CH_2\text{-}COOH + H_2N\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOH \xrightarrow{-H_2O} H_2N\text{-}CH_2\text{-}\boxed{CO\text{-}NH}\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOH$$

ग्लाइसिलऐलेनिन (Gly-Ala)

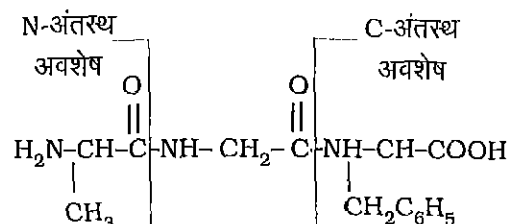
इसके विपरीत ग्लाइसिन का ऐमीनों समूह ऐलेनिन के कार्बोक्सिल समूह के साथ संयोग कर एक भिन्न डाइपेप्टाइड, ऐलेनिलग्लाइसिन निर्मित कर सकता है।

दोनों ही डाइपेप्टाइडों, ग्लाइसिलऐलेनिन तथा ऐलेनिलग्लाइसिन में दोनों सिरों पर मुक्त क्रियात्मक समूह उपस्थित होते हैं। ये समूह अन्य ऐमीनों अम्लों के विपरीत समूहों के साथ संयोग कर ट्राइ-टेट्रा, पेंटा पेप्टाइड आदि का निर्माण कर सकते हैं।

17.3.7 पॉलिपेप्टाइड

पॉलिपेप्टाइड की संरचना लिखने की परिपाटी के अनुसार मुक्त ऐमीनो ($-NH_2$) समूह वाला एमिनो अम्ल, जो N-अंतस्थ अवशेष कहलाता है, पॉलिपेप्टाइड शृंखला के बाईं छोर पर लिखा जाता है। मुक्त कार्बोक्सिल समूह का ऐमीनों अम्ल (C-अंतस्थ अवशेष) शृंखला के दाएँ छोर पर लिखा जाता है। उदाहरणस्वरूप, ट्राइपेप्टाइड, ऐलेनिलग्लाइसिल फेनिलऐलेनिन निम्नलिखित रूप में दर्शाया जाता है:

N-अंतस्थ अवशेष — C-अंतस्थ अवशेष

$$H_2N\text{-}CH(CH_3)\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}NH\text{-}CH(CH_2C_6H_5)\text{-}COOH$$

ऐलेनिन ग्लाइसिन फेनिलऐलेनिन

Ala – Gly – Phe

किसी पॉलिपेप्टाइड का नाम N-अंतस्थ अवशेष से प्रारंभ होता है। C-अंतस्थ एमिनो अम्ल के अतिरिक्त शेष सभी ऐमीनो अम्लों के नाम का अनुलग्न **ine, -yl** में बदल जाते हैं; जैसे – ग्लाइसिन से ग्लाइसिल, ऐलेनिन से ऐलेनिल, इत्यादि। प्रायः इस नामकरण का उपयोग नहीं किया जाता है अपितु ऐमीनों अम्लों के तीन अक्षर अथवा एक अक्षर वाले संकेत चिह्न (जैसा कि सारणी 17.2 दिया गया है) प्रयुक्त किये जाते हैं। उदाहरणतः, इस पद्धति के अनुसार उपर्युक्त ट्राइपेप्टाइड का नाम Ala-Gly-Phe अथवा A-G-F होगा।

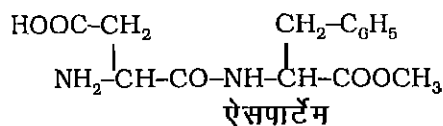
अपेक्षाकृत छोटी पेप्टाइड शृंखलाएँ **ऑलिगोपेप्टाइड** कहलाती हैं, जबकि लम्बी बहुलकी शृंखला को **पॉलिपेप्टाइड** कहते हैं। ऐसा पॉलिपेप्टाइड जो 100 या अधिक ऐमीनों अम्लों से बना हो तथा जिसका आण्विक द्रव्यमान 10,000 से अधिक हो, प्रोटीन कहलाता है। परंतु प्रोटीन तथा पॉलिपेप्टाइड में यह भेद अधिक सुनिश्चित नहीं है। कम ऐमीनो अम्लों वाले पॉलिपेप्टाइड भी प्रोटीन कहे जा सकते हैं, यदि सामान्यतः उनका संरूपण (कॉन्फारमैशन) प्रोटीन की भांति सुस्पष्ट हो (खंड 17.3.9)।

पॉलिपेप्टाइड उभयधर्मी होते हैं क्योंकि उनके छोरों में स्थित अमोनियम व कार्बोक्सिलेट आयनों के अतिरिक्त आयनित पार्श्व शृंखलाएँ भी होती हैं, अतः वे अम्लों अथवा क्षारकों की भाँति अनुमापित किए जा सकते हैं। उनका एक समविभव बिंदु होता है, जिस पर उनकी विलेयता अल्पतम होती है तथा पुंजित (aggregate) होने की अधिकतम प्रवृत्ति होती है।

जैव-तंत्रों में प्रोटीनों का कार्य महत्त्वपूर्ण तथा विविधता लिए हुए होता है। छोटे पेप्टाइडों का कार्य भी महत्त्वपूर्ण है, यद्यपि ऊतकों में प्रोटीनों की अपेक्षा उनकी मात्रा कम होती है। इनमें से कुछ अत्यंत प्रभावशाली हैं। जंतुओं के विष तथा पौधों में उपस्थित अधिकांश टॉक्सिन (विषैले पदार्थ) पॉलिपेप्टाइड हैं। तीन परिवर्तित ऐमीनो अम्लों से बने कुछ ऑलिगोपेप्टाइडों की अल्प मात्रा कई हार्मोनों

के रूप में प्रभावी हैं। एक डाइपेप्टाइड, व्युत्पन्न, ऐस्पार्टिलफेनिलऐलेनिन मेथिल ऐस्टर (ऐसपार्टेम) सूक्रोस की अपेक्षा 160 गुना अधिक मीठा है तथा इसका उपयोग शर्करा के विकल्प के रूप में किया जाता है।

$$\begin{array}{ccc} HOOC\text{-}CH_2 & & CH_2\text{-}C_6H_5 \\ | & & | \\ NH_2\text{-}CH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH\text{-}COOCH_3 \end{array}$$

ऐसपार्टेम

उदाहरण 17.1

एक ट्राइपेप्टाइड पूर्ण जल-अपघटन करने पर ग्लाइसिन, ऐलेनिन तथा फेनिलऐलेनिन देता है। तीन-अक्षर प्रतीकों की सहायता से ट्राइपेप्टाइड के संभावित क्रम लिखिए।

हल संभावित संयोजन निम्नलिखित हैं।

(i) Gly-Ala-Phe (ii) Gly-Phe-Ala
(iii) Ala-Gly-Phe (iv) Ala-Phe-Gly
(v) Phe-Gly-Ala (vi) Phe-Ala-Gly

17.3.8 प्रोटीनों की संरचना

प्रोटीन जैव-बहुलक हैं, जिनमें बहुत बड़ी संख्या में ऐमीनों अम्ल उपस्थित रहते हैं। ये एक-दूसरे से पेप्टाइड बंधनों द्वारा जुड़े रहते हैं। प्रोटीन की संरचना त्रिविमीय (3-D) है। प्रोटीन की संरचना तथा आकृति का अध्ययन चार भिन्न स्तरों पर किया जा सकता है: प्राथमिक, द्वितीयक, तृतीयक तथा चतुष्क संरचनाएँ।

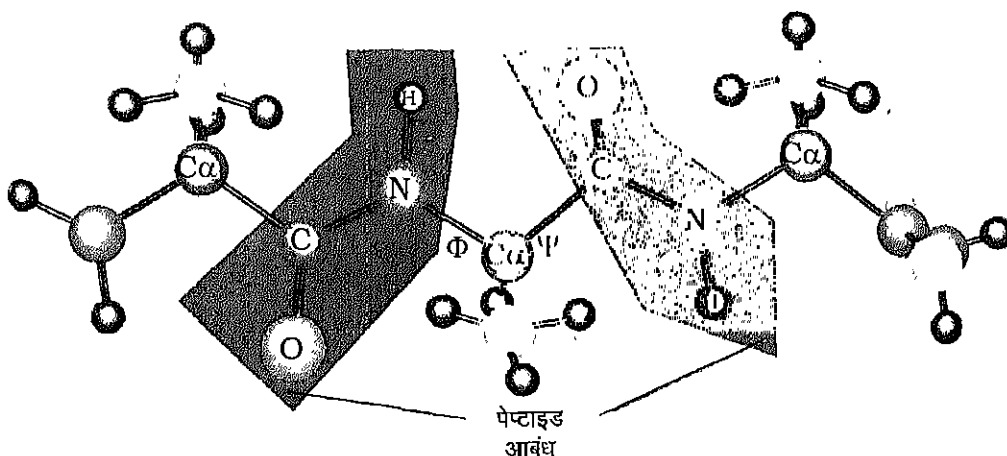
17.3.9 प्रोटीन की प्राथमिक संरचना

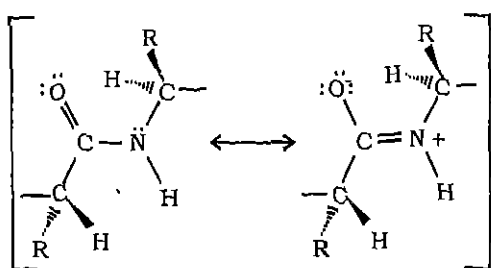
प्रोटीन में एक अथवा अधिक पॉलिपेप्टाइड शृंखलाएँ उपस्थित हो सकती हैं। किसी प्रोटीन के प्रत्येक पॉलिपेप्टाइड में ऐमीनो अम्ल एक विशिष्ट क्रम में संयुक्त होते हैं। ऐमीनो अम्लों का यह विशिष्ट क्रम प्रोटीन की प्राथमिक संरचना कहलाता है। इस प्राथमिक संरचना अर्थात् ऐमीनो अम्लों के *क्रम में परिवर्तन एक भिन्न प्रोटीन निर्मित करता है।*

कुल 100 ऐमीनो अम्ल अवशिष्ट युक्त प्रोटीन वास्तव में एक अति लघु प्रोटीन है। 20 भिन्न ऐमीनो अम्ल $(20)^{100}$ विभिन्न प्रकार से संयुक्त हो सकते हैं।

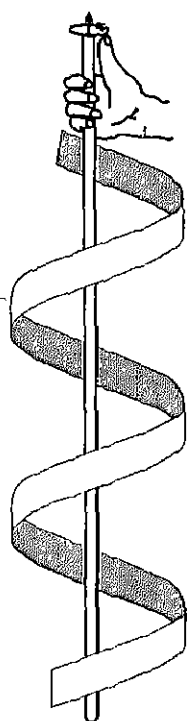
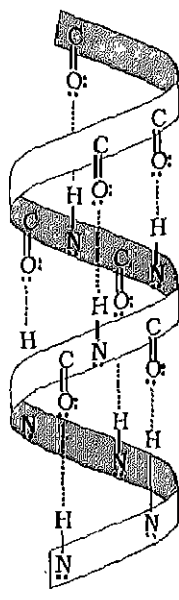
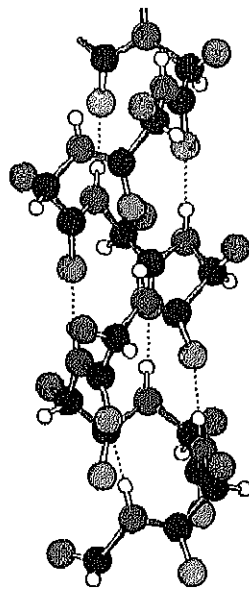
17.3.10 द्विवितीयक संरचना

किसी प्रोटीन की द्विवितीयक संरचना पॉलिपेप्टाइड शृंखला की आकृति से संबंधित होती है। प्रोटीनों में उपस्थित पॉलिपेप्टाइड बंधन के दो भिन्न रूप संभव है– α-कुंडलिनी (हेलिक्स) तथा β-संरूपणा। α-कुंडलिनी मॉडल 1951 में लाइनस पाउलिंग ने केवल सैद्धांति आधार पर प्रस्तावित किया था, जिसकी पुष्टि बाद में प्रयोगों के आधार पर की गई। इसको समझने के लिए हम पेप्टाइड आबंध की प्रकृति पर विचार करते हैं, जिसमें अनुनाद होता है तथा विभिन्न पेप्टाइड बंधनों के -NH तथा C = O समूह के मध्य हाइड्रोजन आबंधन भी उपस्थित रहता है।

पेप्टाइड बंधन में C-N आबंध की आंशिक द्वि-आबंध प्रकृति होने के कारण ऐमाइड भाग अर्थात् -CO-NH- समतल तथा दृढ़ है, अर्थात् इस आबंध के चारों ओर मुक्त

चित्र 17.4 ट्राईपेप्टाइड का एक प्रदर्श जिसमें पेप्टाइड आबंध बक्सों में तथा रामचंद्रन घूर्णन कोण (ϕ तथा ψ) α-कार्बन के संग दर्शाए गए हैं।

घूर्णन संभव नहीं है, जैसा कि चित्र 17.4 में दर्शाया गया है, किसी पेप्टाइड शृंखला का मुक्त घूर्णन केवल उन आबंधों के चारों ओर संभव है, जो लगभग समतल ऐमाइड समूहों को α–कार्बनों के साथ आबंधित करते हैं। चित्र में दर्शित ϕ तथा ψ कोण रामचंद्रन कोण कहलाते हैं। यह नाम भारतीय जैव-भौतिक विज्ञानी श्री जी.एन.ए. रामचंद्रन के सम्मान में दिया गया। ध्यान देने की बात है कि पेप्टाइड आबंध के C = O तथा -NH समूह एक-दूसरे के विपक्षी (ट्रांस) हैं।

हाइड्रोजन आबंध तथा अनुनाद

पेप्टाइड आबंधों के -NH तथा C = O समूहों के आपस में हाइड्रोजन आबंध प्रोटीन के आकार को स्थायित्व प्रदान करते हैं। अतः अधिकतम हाइड्रोजन आबंध युक्त संरचना ही मुख्य रूप से बनती है। α-कुंडलिनी संरचना एक ऐसी संरचना है, जिसमें पॉलिपेप्टाइड शृंखला में सभी संभव हाइड्रोजन आबंध बन सकते हैं। इसके लिए पॉलिपेप्टाइड शृंखला दक्षिणावर्ती पेंच (right handed screw) के समान मुड़ी रहती है, फलस्वरूप प्रत्येक ऐमीनो अम्ल अवशिष्ट का -NH समूह कुंडलिनी के अगले मोड़ पर स्थित -C = O समूह के साथ हाइड्रोजन बंध बना लेता है, जैसाकि चित्र 17.5 (ख) में दर्शाया गया है। α-कुंडलिनी 3.6_{13} कुंडलिनी भी कहलाती है क्योंकि इसकी प्रत्येक कुंडली में औसत 3.6 ऐमीनो अम्ल अवशिष्ट होते हैं तथा हाइड्रोजन आबंधन के कारण 13-सदस्यीय वलय निर्मित होती है।

यह ध्यान देने योग्य है कि प्रोटीनों में कुंडलिनी सदैव दक्षिणावर्ती व्यवस्थित होती है। पेंच की भाँति कुंडलिनी भी वामावर्ती अथवा दक्षिणावर्ती हो सकती है, जैसाकि चित्र 17.5 (क) में दर्शाया गया है। यदि आप अपने हाथ को इस प्रकार रखते है कि अंगूठा कुंडलिनी के अक्ष के सहारे बढ़ने की दिशा में दैशिक हो तो आपकी अंगुलियों के मुड़ने की दिशा उस ओर इंगित करती है, जिस ओर कुंडलिनी घुमती है, चित्र 17.3 (ग)। किसी पॉलिपेप्टाइड शृंखला में सभी

चित्र 17.5 प्रोटीन हेतु α-कुंडलिनी संरचना

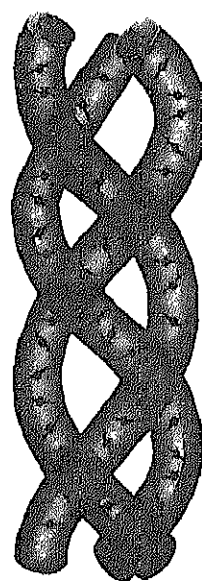
ऐमीनों अम्लों का संरूपण L-होता है। अतः कुंडलिनी तभी स्थायी हो सकती है जबकि यह दक्षिणावर्ती हो।

β-संरचना भी 1951 में लाइनस पाउलिंग तथा सहयोगियों द्वारा प्रस्तावित की गई थी। इस संरूपण में सभी पॉलिपेप्टाइड श्रृंखलाएँ लगभग अधिकतम विस्तार तक खिंची होकर एक-दूसरे के पार्श्व में स्थित होती हैं तथा आपस में हाइड्रोजन बंधों द्वारा जुड़ी रहती हैं, जो इस संरचना को स्थायित्व प्रदान करती हैं। यह संरचना वस्त्रों की प्लीट (pleat) के समान होती है, अतः इसको β-प्लीटेड शीट कहते हैं। पॉलिपेप्टाइड श्रृंखलाएँ समांतर (parallel) हो सकती हैं, अर्थात् वे एक ही दिशा में आगे बढ़ती हो अथवा वे प्रतिसमांतर (antiparallel) हो सकती हैं अर्थात् वे विपरीत दिशाओं में आगे बढ़े (चित्र 17.6)।

समांतर β-संरूपण में N-अंतस्थ शीर्ष–शीर्ष (head to head) रूप में अर्थात एक ही ओर पंक्तिबद्ध होते हैं जबकि प्रतिसमांतर संरूपण में वे शीर्ष-पुच्छ (head to tail) रूप में पंक्तिबद्ध होते हैं, अर्थात् एक श्रृंखला का N-अंतस्थ तथा दूसरी श्रृंखला का C-अंतस्थ एक ओर स्थित होते है। बालों में उपस्थित प्रोटीन, किरेटिन में β-शीट समांतर होती है जबकि सिल्क फाइब्रॉइन (silk fibroin) में यह प्रतिसमानांतर होती हैं।

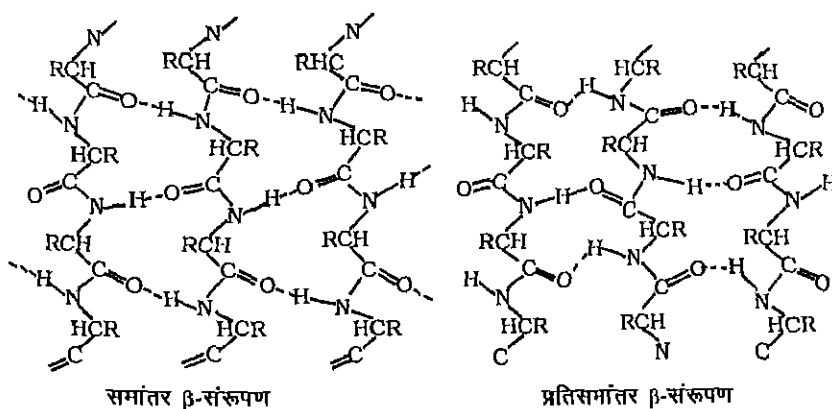
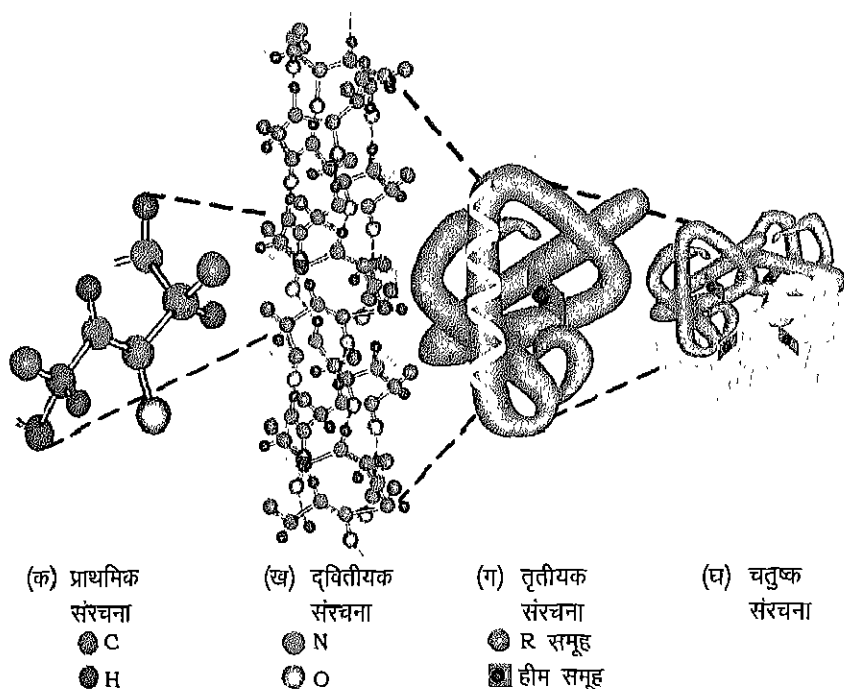
17.3.11 प्रोटीनों की तृतीयक संरचना

प्रोटीनों की तृतीयक संरचना उनमें पॉलिपेप्टाइड श्रृंखलाओं के वलय (folding) को अर्थात् द्वितीयक संरचना के ओर अधिक वलन को प्रदर्शित करती है।

दो प्रमुख आण्विक आकृतियाँ हैं – रेशेदार (fibrous) तथा गोलाकर (globular)। रेशेदार प्रोटीनों; जैसे – सिल्क, कोलैजन तथा α-किरेटिन में कुंडलीय अंश अधिक होता है तथा इनकी छड़ सदृश दृढ़ आकृति होती है। ये जल में अविलेय होते हैं। कोलैजन की त्रि-कुंडलीय (triple helix) संरचना चित्र 17.7 में प्रदर्शित है। गोलाकार प्रोटीनों; जैसे – हीमोग्लोबिन में पॉलिपेप्टाइड श्रृंखलाएँ आंशिक रूप से कुंडलीय संरचना की होती हैं जो अनियमित कर्तनों पर मुड़ कर इसे गोलाकार आकृति प्रदान करती है। हीमोग्लोबिन की प्राथमिक, द्वितीयक तथा उच्चतर (तृतीयक तथा चतुष्क) स्तर की संरचनाएँ चित्र 17.8 में प्रदर्शित हैं।

चित्र 17.7 कोलैजन की त्रि-कुंडली

17.3.12 प्रोटीनों का विकृतीकरण

जैविक निकाय में उपस्थित, निश्चित विन्यास तथा जैविक सक्रियता वाली प्रोटीन, **प्राकृतिक प्रोटीन** (native protein) कहलाती है। यदि किसी प्राकृतिक प्रोटीन पर भौतिक अथवा रासायनिक क्रिया के फलस्वरूप उसकी उच्चतर (विन्यास) क्षत हो जाएँ परंतु उसकी प्राथमिक संरचना अप्रभावित रहे, तो यह विकृति प्रोटीन कहलाती है तथा इस क्रिया को **विकृतीकरण** कहते हैं। विकृतीकरण के फलस्वरूप प्रोटीन अपनी जैविक सक्रियता खो देती है। विकृतीकरण उत्क्रमणीय भी हो सकता

समांतर β-संरूपण　　　प्रतिसमांतर β-संरूपण

चित्र 17.6 प्रोटीन के लिए β–शीट संरचना

चित्र 17.8 होमोग्लोबिन की प्राथमिक, द्वितीयक, तृतीयक तथा चतुष्क संरचनाएँ

है और अनुत्क्रमणीय भी। उबालने पर अंडे की सफेदी का स्कंदन (coagulation) **अनुत्क्रमणीय प्रोटीन विकृतीकरण** का उदाहरण है। परंतु कुछ उदाहरण ऐसे भी हैं; जिसमें यदि विकृतिकारक को हटा लिया जाए तो कुछ समय पश्चात् प्रोटीन अपनी पूर्ण जैव-सक्रियता तथा मूल भौतिक व रासायनिक गुण पुनः प्राप्त कर लेती है। विकृतिकरण का विलोम **पुनर्प्राकृतिकरण** (renaturation) कहलाता है।

17.3.13 एंजाइम

एंजाइम प्राकृतिक, सरल अथवा संयुग्मी प्रोटीन हैं, जो कोशिका की प्रक्रियाओं में विशिष्ट उत्प्रेरक के रूप में कार्य करते हैं। कुछ एंजाइम प्रोटीन नहीं होते। एंजाइम जैविक-रासायनिक अभिक्रियाओं को संपन्न करने में सहायता करते हैं। इसके लिए वे कम सक्रियण ऊर्जा का वैकल्पिक पथ प्रदान करते हैं और अभिक्रिया की गति बढ़ जाती है (एकक 7)। प्रोटीन होने के कारण एंजाइमों की प्रकृति कोलॉइडी होती है तथा अभिक्रियाओं के दौरान प्रायः निष्क्रियित हो जाते हैं, जिसके कारण शरीर में संश्लेषण द्वारा इनकी निरंतर पुनः पूर्ति होती रहती है।

अभी तक जीव-रसायन के अंतर्राष्ट्रीय संघ (इंटरनैशनल यूनियन ऑफ बायोकेमिस्ट्री) ने लगभग 3000 एंजाइमों की पहचान की है। परंतु व्यापारिक रूप में उपलब्ध एंजाइमों की संख्या बहुत कम (लगभग 300 (~10%) है।

एंजाइम के अणु में एक अ–प्रोटीन घटक भी हो सकता है। जिसको **प्रॉस्थेटिक समूह** (prosthetic group) कहते हैं। एंजाइम अणु के साथ सहसंयोजी बंध से जुड़ा प्रॉस्थेटिक समूह **सहकारक** (cofactor) कहलाता है। वे प्रॉस्थेटिक समूह जो अभिक्रिया के समय एंजाइम के साथ संयुक्त होते हैं, सह-एंजाइम (coenzymes) कहलाते हैं।

17.3.14 एंजाइम क्रिया की विशिष्टता तथा क्रियाविधि (Specificity and Mechanism of Enzyme Action)

एंजाइमी अभिक्रिया में एंजाइम की संरचना इस प्रकार की होती है कि यह सबस्ट्रेट के साथ एक विशिष्ट प्रकार से बंध जाता है (एकक 7)। एंजाइमी अभिक्रिया निम्नलिखित चार चरणों में संपन्न होती है।

1. एंजाइम तथा सबस्ट्रेट का संकर (ES) बनना।
2. इस संकर का एंजाइम-मध्यवर्ती संकर (EI) में परिवर्तन।
3. इसका एंजाइम-उत्पाद संकर में परिवर्तन; तथा
4. एंजाइम-उत्पाद संकर का विघटन जिसके फलस्वरूप एंजाइम अपरिवर्तित रूप में पुनः उपलब्ध हो जाता है।

17.4 न्यूक्लीक अम्ल (Nucleic Acids)

प्रत्येक जीवित कोशिका में *न्यूक्लिओप्रोटीन* (nucleo-proteins) उपस्थित होते हैं, जो प्रोटीनों तथा एक अन्य प्रकार के जैव-बहुलकों, न्यूक्लीक अम्लों, के संयोग से बनते हैं। ये दो प्रकार के हैं – *डिऑक्सिराइबोन्यूक्लीक अम्ल (डी.एन.ए.)* तथा *राइबोन्यूक्लीक अम्ल (आर.एन.ए.)*।

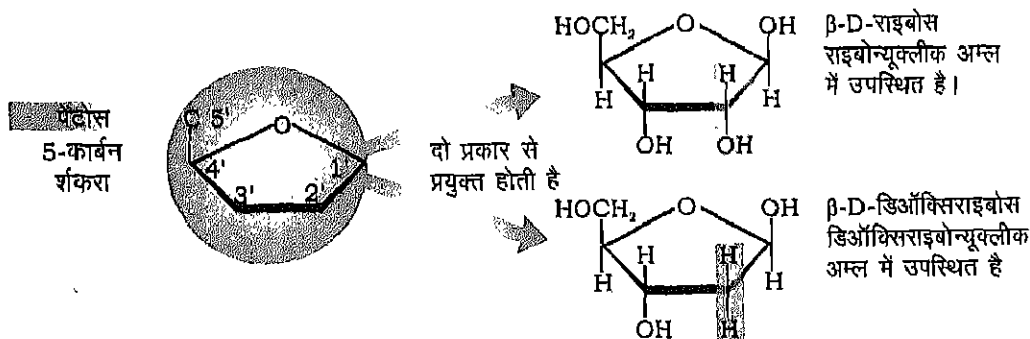
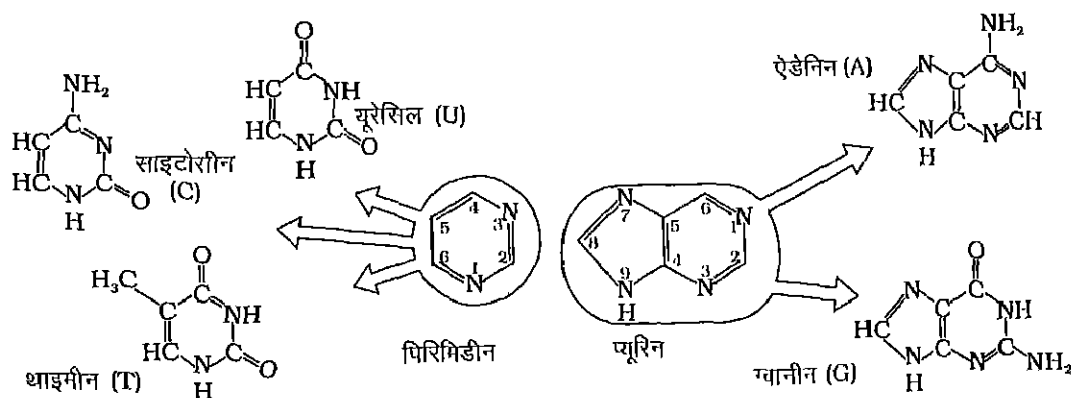
न्यूक्लीक अम्ल न्यूक्लिओटाइडों की लंबी शृंखला वाले बहुलक (पॉलिन्यूक्लिओटाइड) हैं। प्रोटीनों में पॉलिफॉस्फेट एस्टर शृंखला विद्यमान होती हैं।

उच्चतर कोशिकाओं में डी.एन.ए. मुख्य रूप से *नाभिक* में, क्रोमोसोम के अंतर्गत केंद्रित होता है। डी.एन.ए. की कुछ मात्रा साइटोप्लाज्म में भी रहती है, जहाँ यह माइटोकॉन्ड्रिया तथा क्लोरोप्लास्ट में उपस्थित होती हैं। आर.एन.ए. भी नाभिक तथा साइटोप्लाज्म में उपस्थित होता है। डी.एन.ए. *आनुवंशिक सूचना का प्रमुख भंडार* है, जिसका आर.एन.ए. के अणुओं में *अनुलेखन* (transcription) होता है। न्यूक्लिओटाइडों के क्रम में ऐमीनों अम्लों के विशिष्ट कोड निहित होते हैं। प्रोटीनों का संश्लेषण एक प्रक्रिया द्वारा होता है, जिसमें आर.एन.ए. में उपस्थित इस सूचना के *स्थानांतरण* (translation) द्वारा ऐमीनों अम्लों से बनी पेप्टाइड शृंखला का निर्माण होता है।

17.4.1 न्यूक्लीक अम्ल का रासायनिक संघटन (प्राथमिक संरचना)

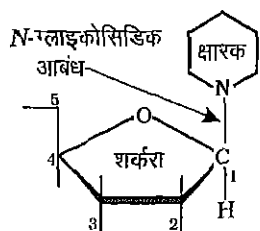
डी.एन.ए. (अथवा आर.एन.ए) के पूर्ण जल-अपघटन के फलस्वरूप एक पेंटोस शर्करा (आर.एन.ए. में राइबोस तथा डी.एन.ए. में *डिऑक्सिराइबोस*), दो *प्रकार के विषमचक्रीय* नाइट्रोजन युक्त क्षारक, अर्थात् प्यूरीन तथा पिरिमिडीन तथा फॉस्फोरिक अम्ल प्राप्त होते हैं।

डिऑक्सीराइबोज में राइबोज से केवल ये ही भिन्नता है कि इसके C-2 में -OH समूह नहीं होता (चित्र 17.9)।

जैसा कि चित्र 17.10 में दिखाया गया है, पिरिमिडीनों में केवल एक विषमचक्रीय वलय है, जबकि प्यूरीनों में दो संगलित वलय हैं। डी.एन.ए. में प्यूरीन क्षारक, ऐडेनीन *(A)* तथा ग्वानीन *(G)* और पिरिमिडीन क्षारक थाइमीन, *(T)* तथा साइटोसीन *(C)* है। जबकि आर.एन.ए. में थाइमीन *(T)* के स्थान पर यूरेसिल *(U)* है। स्पष्ट है कि डी.एन.ए. तथा आर.एन.ए. की संरचनाओं में दो मुख्य अंतर हैं – (1)डी.एन.ए. में

चित्र **17.9** *β-D-राइबोस तथा β-D-डिऑक्सिराइबोस की संरचनाएँ*

चित्र **17.10** *प्यूरिन तथा पिरिमिडीन क्षारक*

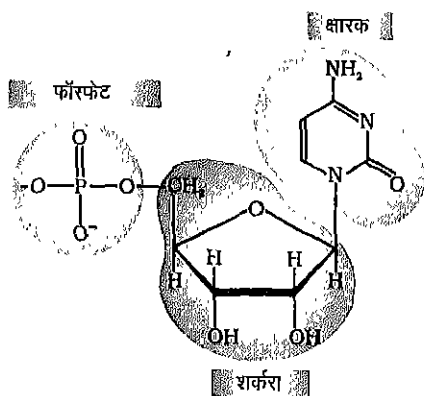
डिऑक्सिराइबोस है जबकि आर.एन.ए. में राइबोस शर्करा है, (2) डी.एन.ए. में थाइमीन है जबकि आर.एन.ए. में यूरेसिल।

न्यूक्लिओसाइड (Nucleosides) : प्यूरीन अथवा पिरिमिडीन क्षारकों के पेंटोस शर्कराओं के साथ N-ग्लाइकोसाइड न्यूक्लिओसाइड कहलाते हैं।

क्षारक + शर्करा = न्यूक्लिओसाइड (चित्र 17.11)

चित्र 17.11 क्षारक-शर्करा बंधन

क्षारक	सांकेतिक वर्ण	न्यूक्लिओसाइड
ऐडेनीन	A	ऐडिनोसीन
ग्वानीन	G	ग्वानोसीन
साइटोसीन	C	साइटिडीन
थाइमीन	T	थाइमिडीन
यूरेसिल	U	यूरिडीन

न्यूक्लिओसाइडों में शर्करा के कार्बनों को शिखी अंकों; जैसे – 1', 2', 3', आदि द्वारा दर्शाया जाता है, ताकि क्षारकों से भिन्न किया जा सके। प्यूरिन अथवा पिरिमिडीन क्षारक N-ग्लाइकोसिडिक बंधन के द्वारा पेंटोस की 1–स्थिति के साथ जुड़े हैं।

न्यूक्लिओटाइड (Nucleotides) : न्यूक्लिओटाइड, न्यूक्लिओसाइड का फॉस्फेट एस्टर है। इसमें एक प्यूरिन अथवा पिरिमिडीन क्षारक, पेंटोस तथा एक अथवा अधिक फॉस्फेट समूह होते हैं।

चित्र 17.12 एक न्यूक्लिओटाइड

क्षारक + शर्करा + फॉस्फेट = न्यूक्लिओटाइड

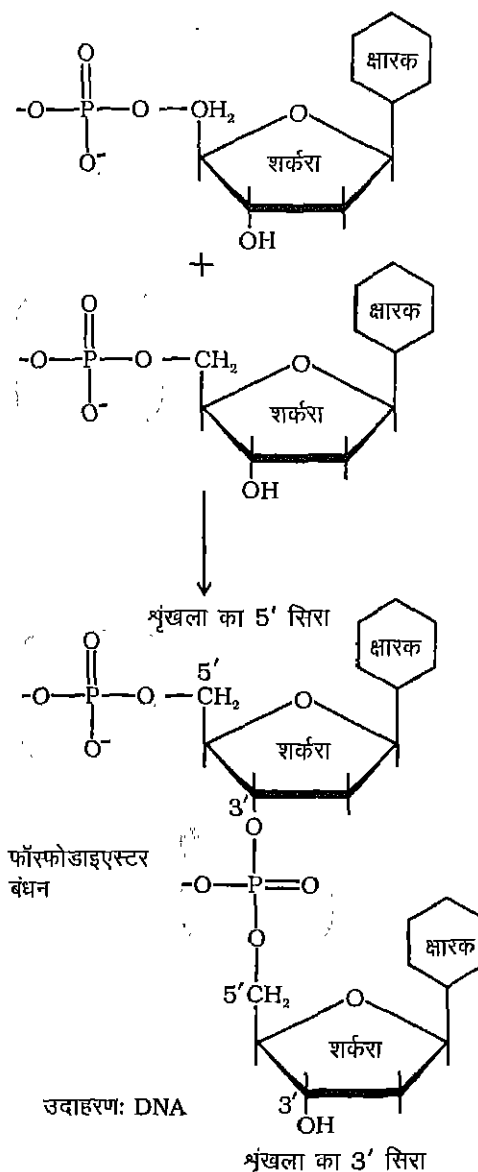
न्यूक्लिओटाइड संक्षिप्त रूप में तीन बड़े अक्षरों द्वारा प्रदर्शित किए जाते हैं। डिऑक्सि श्रेणी में तीन अक्षरों के पहले d-लिखा जाता है, जैसे :

AMP = ऐडेनोसिन मोनोफॉस्फेट

dAMP = डिऑक्सीऐडेनोसिन मोनोफॉस्फेट

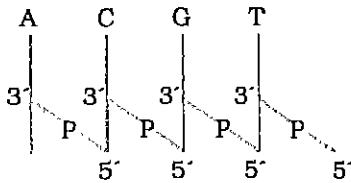
ATP = ऐडेनोसिन ट्राइफॉस्फेट

UDP = यूरिडीन डाइफॉस्फेट, आदि

न्यूक्लिओसाइड आपस में फॉस्फोडाइएस्टर बंधन द्वारा संयुक्त होते हैं; जो पेंटोस शर्करा के 5' तथा 3'

चित्र 17.13 डाइन्यूक्लिओटाइड का बनना

कार्बनों के मध्य, स्थित होती है। उदाहरण के लिए एक डाइन्यूक्लिओटाइड का बनना चित्र 17.13 में दर्शाया गया है।

न्यूक्लीक अम्ल शृंखला में क्षारक एक अक्षर के संक्षिप्त कोड द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। इसके लिए शृंखला के 5' सिरे से प्रारंभ करते हैं, जो बाईं ओर लिखते हैं। उदाहरणस्वरूप, एक टेट्रान्यूक्लिओटाइड, जिसमें 5'- सिरे से 3'- सिरे की ओर ऐडेनीन, साइटोसीन, ग्वानीन तथा थाइमीन क्षारक हैं, ACGT द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

न्यूक्लीक अम्ल की रीढ़ एकांतर क्रम में शर्करा तथा फॉस्फेट आबंधों द्वारा निर्मित होती है। इन ऑलिगो न्यूक्लिओटाइडों की संपूर्ण संरचना को लिखने में काफी समय लगता है। इसको सरल करने के लिए क्षारक अपने प्रतीकों द्वारा दर्शाए जाते हैं। फॉस्फेट आबंध प्रतीक P द्वारा प्रदर्शित किया जाता है तथा शर्करा केवल फिशर प्रक्षेपण द्वारा अंकित की जाती है, अतः इस पद्धति के अनुसार टेट्रान्यूक्लिओटाइड, ACGT की संरचना निम्नलिखित प्रकार से प्रदर्शित की जा सकती है।

चित्र 17.14 टेट्रान्यूक्लिओटाइड, ACGT

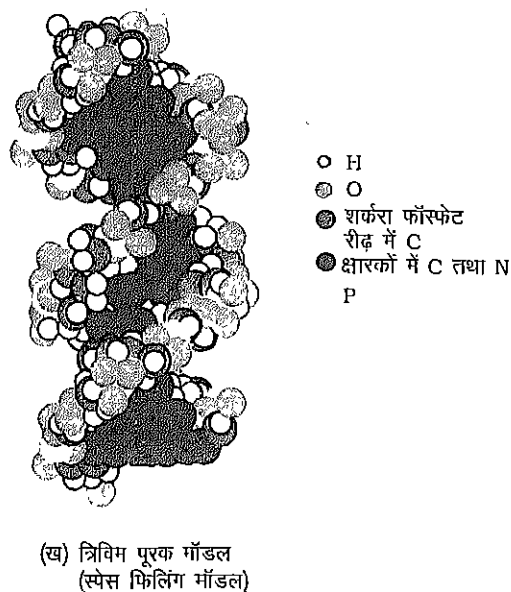
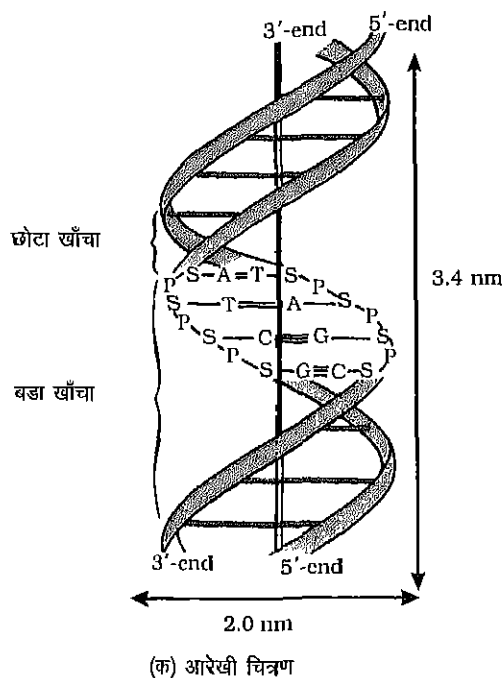
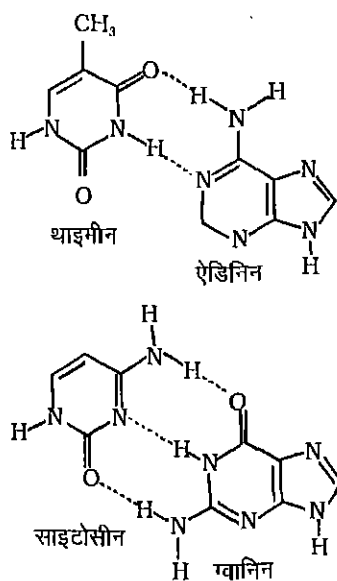
17.4.2 डी.एन.ए. – एक द्विकुंडली (DNA – A Double Helix)

ई. चैरगैफ (E. Chargaff) ने पाया कि यद्यपि विभिन्न स्पीशीज में डी.एन.ए. का क्षारक संघटन भिन्न होता है, परंतु ऐडेनीन की मात्रा सदैव थाइमीन के बराबर होती है, (A=T) तथा साइटोसीन तथा ग्वानीन की मात्राएँ समान होती हैं (G = C)। अतः प्यूरीन क्षारकों की कुल मात्रा पिरिमिडीन क्षारकों की कुल मात्रा के बराबर होती है, (A+G= C+T) विभिन्न स्पीशीज में AT/CG अनुपात काफी भिन्न होता है; जैसे – मनुष्य में यह 1.52 है जबकि ई. कोली में इसका मान 0.93 है।

1953 में जे.डी. वाटसन (J.D. Watson) तथा एफ.एच.सी. क्रिक (F. H. C. Crick) ने एक्स किरण–विवर्तन के अध्ययन के आधार पर डी.एन.ए. की **द्विकुंडलीय संरचना** प्रस्तावित की। इस संरचना के आधार पर न केवल यह स्पष्ट हो गया कि क्षारकों की मात्राएँ तुल्य (A = T; G = C) क्यों हैं, अपितु डी.एन.ए. के अन्य गुणों, विशेष रूप में जीवित कोशिका में इसकी *प्रतिकृति* (replication) को भी स्पष्ट किया जा सका। डी.एन.ए. की द्विकुंडलीय संरचना चित्र 17.15 में दी गई है।

जेम्स डेवे वाटसन

डॉ. वाटसन का जन्म शिकागो, इलिनॉयस में वर्ष 1928 में हुआ था। उन्होंने अपनी पी.एच.डी. की उपाधि प्राणिविज्ञान में इंडियाना विश्वविद्यालय में 1950 में प्राप्त की। उनकी सर्वाधिक ख्याति डी.एन.ए. की संरचना निर्धारित करने के कारण हुई, जिस कार्य के लिए उन्हें फ्रैंसिस क्रिक तथा मॉरिस विल्किस के साथ सम्मिलित रूप से 1962 में शरीर क्रियाविज्ञान तथा औषध क्षेत्र में नोबेल पुरस्कार द्वारा सम्मानित किया गया। उन्होंने यह प्रस्तावित किया कि डी.एन.ए अणु द्विकुंडलीय आकृति ग्रहण करता है, जो वास्तव में एक परिष्कृत एवं सरल संरचना है, इसकी तुलना थोड़ी-सी मरोड़ी गई सीढ़ी से की जा सकती है। जिसकी पार्श्व छड़े (रेलिंग) एकांतर क्रम में बंधित फॉस्फेट तथा डिऑक्सिराइबोस शर्करा की इकाईयों द्वारा निर्मित होती है, जबकि उसके बीच के डंडे प्यूरीन/पिरिमिडीन क्षारक–युग्मों द्वारा बनते हैं। इस शोध-कार्य ने वास्तव में **अणुजैविकी** के विकास की नींव रखी। न्यूक्लिओटाइड क्षारकों के पूरक-युग्मन से यह स्पष्ट हो जाता है कि किस प्रकार जनक डी.एन.ए. की समरूप प्रतिलिपियाँ दो संतति कोशिकाओं (daughter cells) में पहुँचती हैं। इस शोध ने जीव-विज्ञान के क्षेत्र में क्रांति ला दी, जिसके फलस्वरूप आधुनिक पुनर्योगज (Recombinant) डी.एन.ए. तकनीक का विकास हो सका।

दो दक्षिणावर्ती कुंडलीय पॉलिन्यूक्लिओटाइड एक ही केंद्रीय अक्ष के चारों ओर कुंडलित होकर डी.एन.ए. की द्विकुंडली का निर्माण करती हैं। दोनों लड़ें प्रतिसमांतर होती हैं, अर्थात् वे विपरीत दिशाओं में कुंडलित होती हैं। क्षारक, कुंडली के अंदर की ओर समांतर तलों में स्थित होती हैं, जो कुंडलीय अक्ष के लंबवत होते हैं। क्षारकों की यह व्यवस्था समतल प्लेटों के स्टैक की भाँति है, जिसको शर्करा-फॉस्फेट की दो लड़ियाँ इस स्थिति में रखती हैं। ये द्विकुंडली से बाहर की ओर रहती हैं तथा परस्पर हाइड्रोजन बंधों से बंधी रहती हैं, चित्र में इन्हें काली छड़ों द्वारा दर्शाया गया है। केवल दो क्षारक युग्म, AT तथा CG इस संरचना में फिट बैठते हैं। A तथा T के मध्य दो हाइड्रोजन आबंध (A = T) और C तथा G के मध्य तीन हाइड्रोजन आबंध (C ≡ G) निर्मित होते हैं। अतः CG क्षारक युग्म AT

चित्र 17.15 डी.एन.ए. की द्विकुंडलीय संरचना

चित्र 17.16 पूरक क्षारक युग्म; हाइड्रोजन आबंध बिंदु रेखाओं द्वारा दर्शाए गए हैं।

क्षारक युग्म की अपेक्षा अधिक स्थायी है (चित्र 17.15)। डी.एन.ए. के दो पूरक क्षारक युग्म, अर्थात् (AT) तथा (CG) हाइड्रोजन आबंध-सहित चित्र 17.16 में दिखाए गए हैं। हाइड्रोजन आबंधों के अतिरिक्त कुछ अन्य बल; जैसे – व्यवस्थित क्षारकों के मध्य जलभीत बंध (hydrophobic bonds) भी द्विकुंडलीय संरचना को स्थायित्व प्रदान करते हैं।

द्विकुंडली का व्यास 2nm होता है, जैसा कि चित्र 17.15 में दर्शाया गया है। द्विकुंडलीय संरचना की पुनरावृति (अर्थात् एक पूर्ण चक्कर) 3.4 nm के अंतराल से होती है जिसके अंतर्गत दस क्षारक युग्म आते हैं। संरचना में दो प्रकार के खाँचे, एक बड़ा तथा एक छोटा, स्पष्ट दिखाई दे रहे हैं। डी.एन.ए. दक्षिणावर्ती भी हो सकती है और वामावर्ती भी। डी.एन.ए. का β-संरूपण, जिसमें दक्षिणावर्ती कुंडलियाँ होती हैं, सर्वाधिक स्थायी है। गरम करने पर डी.एन.ए. की दो लड़ियाँ पृथक हो जाती हैं। यह लड़ियों का **पिघलना** कहलाता है, जो ठंडा करने पर पुनः संकरित हो जाती हैं इसे **अनीलन (annealing)** तथा जिस ताप पर दोनों लड़ियां पूर्णतः पृथक हो जाती हैं, **गलन ताप (T_m)** कहलाता है, जो प्रत्येक विशिष्ट क्रम के लिए विशिष्ट होता है। अभी तक हमने डी.एन.ए. की द्वितीयक संरचना पर विचार किया। आर.एन.ए. की द्वितीयक संरचना में भी कुंडलियाँ होती हैं, परंतु उनमें एक ही लड़ी होती है। उच्चतर स्तर पर इस विषय में अध्ययन किया जाता है कि ये अणु किस प्रकार प्रोटीनों के साथ बंधित होती हैं, किस प्रकार वे मुड़ कर तथा अतिकुंडलन (supercoiling) द्वारा क्रोमैटिन

और क्रोमोसोमों का निर्माण करती हैं। ये संरचनाएँ यह स्पष्ट करती हैं कि किस प्रकार चार मीटर लंबा डी.एन.ए. एक कोशिका के अंदर समा सकता है।

उदाहरण 17.2

[illegible] A [illegible] B [illegible] (T_m) क्रमशः 340 तथा 350 K हैं। क्या इन आंकड़ों से आप उनके क्षारकों की मात्राओं के बारे में कुछ निष्कर्ष निकाल सकते हैं?

हल

उच्चतर T_m वाले डी.एन.ए. B में GC क्षारकों की मात्रा A की अपेक्षा अधिक होनी चाहिए क्योंकि 3 हाइड्रोजन आबंध युक्त GC युग्म में केवल 2 हाइड्रोजन आबंध युक्त AT क्षारक युग्म की अपेक्षा अधिक प्रबल होता है।

उदाहरण 17.3

[illegible] AT [illegible] GC [illegible] 0.93 [illegible], यदि इसके डी.एन.ए. नमूने में ऐडेनीन के मोलों की संख्या 4,65,000 हो तो उपस्थित ग्वानीन के मोलों की संख्या की गणना कीजिए।

हल

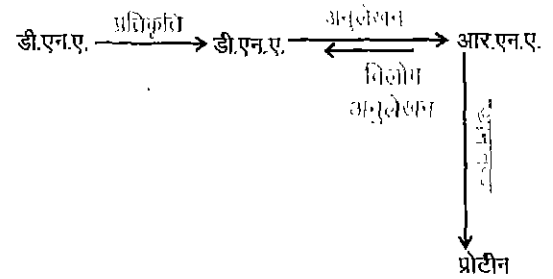
ऐडेनीन के मोलों की संख्या थाइमिन के मोलों की संख्या के समान होनी चाहिए, अतः A + T = 9,30,000 क्योंकि, A + T / G + C = 0.93, अतः (G + C) = 1000,000 अतः ग्वानीन के मोलों की संख्या, 1000,000/2 = 500,000 होनी चाहिए।

17.4.3 आनुवांशिकता – आनुवांशिक कोड (Heredity–The Genetic Code)

न्यूक्लीक अम्ल आनुवांशिकता को आण्विक स्तर पर नियंत्रित करते हैं। डी.एन.ए. की द्विकुंडली जीव की आनुवांशिकता-सूचना का भंडार है। यह सूचना पॉलिन्यूक्लिओटाइड शृंखला में क्षारकों के विशिष्ट क्रम के रूप में कोडित रहती है। डी.एन.ए. में केवल चार भिन्न क्षारक ही होते हैं, अतः आनुवांशिक संदेश की तुलना ऐसी भाषा से की जा सकती है जिसमें केवल चार अक्षर, A,C,G तथा T हों।

डी.एन.ए. को यह सूचना सुरक्षित रखनी चाहिए तथा इसका उपयोग भी करना चाहिए। डी.एन.ए. यह कार्य अपने निम्नलिखित गुणों के माध्यम से करता है:

1. डी.एन.ए. अणु स्वयं को अनुलिपिकृत कर सकते हैं, अर्थात् वे मूल अणुओं के समरूप डी.एन.ए. अणु संश्लेषित कर सकते हैं। यह प्रक्रिया **प्रतिकृति** (replication) कहलाती है।
2. डी.एन.ए. की एक लड़ी टेंपलेट (template) की भांति कार्य कर सकती है जिस पर एक विशिष्ट क्रिया द्वारा आर.एन.ए. का अणु संश्लेषित होता है; यह प्रक्रिया **अनुलेखन** (transcription) कहलाती है।
3. इसी क्रम में आर.एन.ए. अणु विशिष्ट प्रोटीनों के संश्लेषण को निदेशित करता है जो प्रत्येक जीव के लिए विशिष्ट होते हैं। यह प्रक्रिया **स्थानांतरण (translation)** कहलाती है।

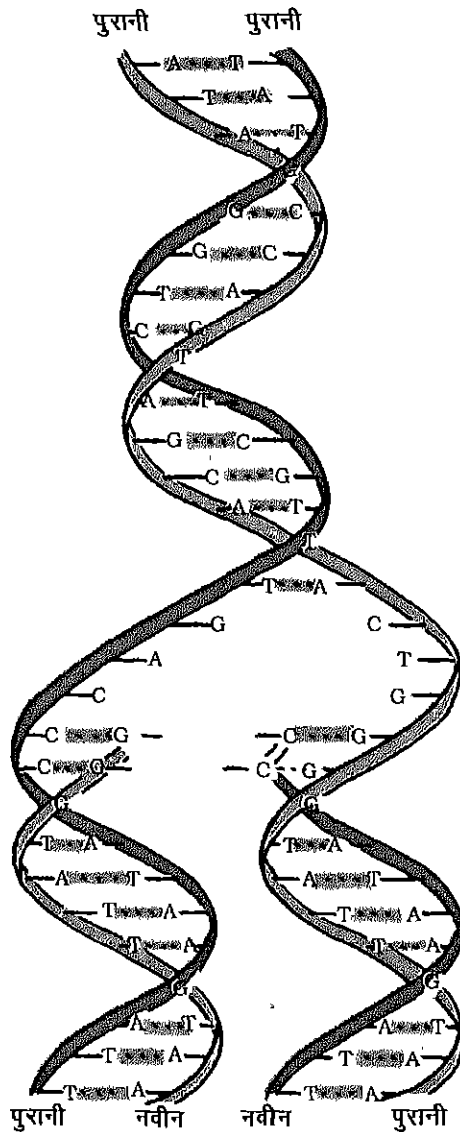
ये धारणाएँ अणु जीव विज्ञान के आधारभूत सिद्धांत हैं। फ्रैंसिस क्रिक ने इन सिद्धांतों को संक्षिप्त रूप में निम्नलिखित प्रकार से प्रदर्शित किया।

अणु जीवविज्ञान में अनुलेखन शब्द का उपयोग आर.एन.ए. संश्लेषण के लिए किया जाता है जबकि प्रोटीन संश्लेषण के लिए स्थानांतरण शब्द प्रयुक्त करते हैं। स्थानांतरण एक ही दिशा में होता है जबकि अनुलेखन कभी-कभी विपरीत दिशा में हो सकता है, अर्थात् आर.एन.ए. की प्रतिकृति डी.एन.ए. में कर सकते हैं। यह विलोम अनुलेखन कुछ पश्च-विषाणुओं (retroviruses) के जीवन चक्र में होता है।

अतः हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि डी.एन.ए. में क्षारकों का क्रम अप्रत्यक्ष रूप से प्रोटीन में ऐमीनों अम्लों के क्रम को नियंत्रित करता है। प्रोटीन अणु में अधिकतम 20 भिन्न ऐमीनों अम्ल ही हो सकते हैं, अतः इसकी तुलना एक ऐसे दीर्घ वाक्य से की जा सकती है जो 20 अक्षरों की भाषा में लिखा गया हो। परंतु आनुवांशिक संदेश केवल 4 अक्षरों की भाषा में लिखा जाता है; यह एक ऐसे कोड में लिखा जाता है जिसमें प्रत्येक शब्द 3 अक्षरों से बना होता है (ट्रिप्लेट कोडॉन) जो किसी विशिष्ट ऐमीनों अम्ल का सूचक होता है। आनुवांशिक कोड को पूर्ण रूप से समझने

के लिए पहले प्रतिकृति तथा अनुलेखन का ज्ञान होना आवश्यक है।

17.4.4 प्रतिकृति (Replication)

हम यह पहले ही पढ़ चुके हैं कि डी.एन.ए. द्विकुंडली में एक लड़ में क्षारकों का क्रम दूसरी लड़ में क्षारकों के क्रम का पूरक होता है, अतः एक-दूसरे को नियंत्रित करता है।

कोशिका के विभाजन (माइटोसिस) के समय डी.एन.ए. द्विकुंडली की दो लड़ियाँ आंशिक रूप से खुल जाती हैं। तत्पश्चात् प्रत्येक खुली लड़ी डी.एन.ए. के नए अणु के संश्लेषण के लिए टेंपलेट का कार्य करती है (चित्र 17.17)।

चित्र 17.17 डी.एन.ए. प्रतिकृति की क्रियाविधि

डी.एन.ए. की प्रतिकृति क्षारक-युग्मन के नियमों का पालन करती है जिसके अनुसार A का T के साथ तथा G का C के साथ युग्मन होता है। यही कारण है कि प्रत्येक संतति अणु जनक अणु का ठीक प्रतिकृति होता है। वास्तव में डी.एन.ए. प्रतिकृति अर्ध-संरक्षी (semi-conservative) है अर्थात् इस प्रक्रिया में जनक डी.एन.ए. का केवल आधा भाग ही उपयोग में आता है, केवल एक लड़ी ही संश्लेषित होती है। डी.एन.ए. प्रतिकृति केवल 5'→3' दिशा में ही संपन्न होती है।

17.4.5 अनुलेखन (Transcription)

यह प्रक्रिया डी.एन.ए. प्रतिकृति के अनुरूप है। डी.एन.ए. की द्विकुंडली आंशिक रूप से खुलती है तथा दो में से एक लड़ी पर आर.एन.ए. की एक शृंखला निर्मित होती है। इस प्रक्रिया में जनक डी.एन.ए लड़ी के डिऑक्सिराइबोस समूह के सामने राइबोस शर्करा संयुक्त होती है तथा डी.एन.ए. की प्रत्येक ऐडेनीन के सामने यूरेसिल क्षारक संयुक्त होता है। इस प्रकार नव निर्मित आर.एन.ए. शृंखला डी.एन.ए. शृंखला के एक निश्चित् भाग की पूरक होती है। आर.एन.ए. तीन प्रकार के हैं – दूत (मेसेंजर) आर.एन.ए. (m-RNA), स्थानांतरण (ट्रांसफर) आर.एन.ए. (t-RNA), तथा राइबोसोमल आर.एन.ए. (r-RNA)। दूत आर.एन.ए. संदेशवाहक का कार्य करता है तथा वह राइबोसोम तक संदेश पहुँचाता है जहाँ पर वास्तव में प्रोटीन संश्लेषण संपन्न होता है।

17.4.6 प्रोटीन संश्लेषण (स्थानांतरण)

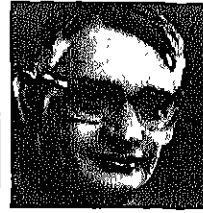
राइबोसोम में दूत आर.एन.ए. विशिष्ट स्थानांतरण आर.एन.ए. अणुओं, जिनमें से प्रत्येक एक विशिष्ट ऐमीनों अम्ल के साथ आबंधित होता है, बंधन का आदेश देता है। प्रत्येक t-RNA में विशिष्ट क्षारक क्रम होता है जो m-RNA में केवल पूरक क्रम के साथ ही बंधित होता है। m-RNA पर बंधित होने वाले t-RNA अणुओं का क्रम अर्थात् पॉलिपेप्टाइड शृंखला में सम्मिलित ऐमीनों अम्लों का क्रम, m-RNA शृंखला में क्षारकों के क्रम पर निर्भर करता है।

पेप्टाइड शृंखलाओं में बीस विभिन्न ऐमीनों अम्लों के संयुक्त होने का संदेश देने के लिए चार विभिन्न न्यूक्लिओटाइडों का क्रम उत्तरदायी है, अतः प्रत्येक ऐमीनों अम्ल कम से कम तीन न्यूक्लिओटाइडों के क्रम (त्रिक) द्वारा प्रदर्शित किया जाना चाहिए। यह सत्य है, क्योंकि चार न्यूक्लिओटाइडों के केवल सोलह विभिन्न द्विक (doublet) (4^2) संभव हैं परंतु उनके 64 त्रिक (triplet) हैं (4^3)। ये 64 तीन अक्षर कोड

शब्द कोडॉन (Codon) कहलाते हैं। परंतु केवल 20 ऐमीनों अम्ल होने के कारण एक से अधिक कोडॉन एक ऐमीनों अम्ल को कोडित कर सकता है, जैसे CUU तथा CUC दोनों ल्यूसीन का आह्वान कर सकते हैं। प्रोलीन, CCU, CCA, CCG तथा CCC द्वारा कोडित होता है। अतः कोडॉन पर्यायनामी (synonyms) हो सकते हैं तथा आनुवांशिक कोड अपभ्रष्ट (degenerate) है। डी.एन.ए. अणु में केवल एक क्षारक का अंतर अथवा कोड को पढ़ने में केवल एक त्रुटि के कारण ऐमीनों अम्ल क्रम में परिवर्तन हो सकता है जिसके परिणामस्वरूप म्यूटेशन (mutation) होता है। प्रोटीन संश्लेषण की क्रियाविधि को चित्र 17.18 में चित्रित किया गया है।

ध्यान देने योग्य है कि प्रत्येक t-RNA अणु में एक ऐमीनों अम्ल के बंधन का स्थान तथा तीन पूरक–न्यूक्लिओटाइडों का स्थान होता है जो m-RNA में त्रिकों की पहचान कर सके (प्रतिकोडॉन– anticodon)।

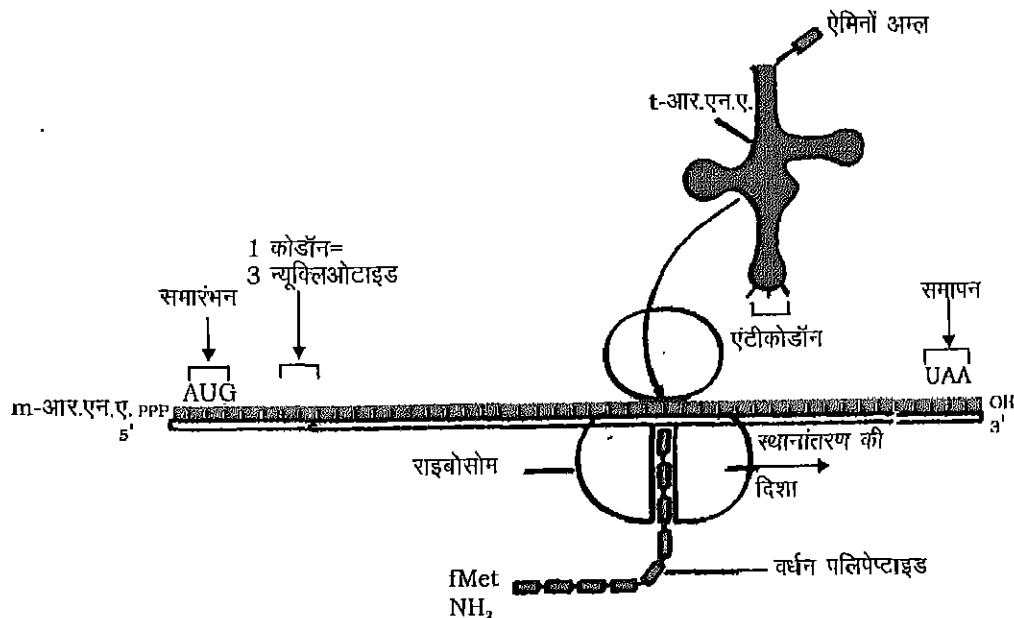
आनुवांशिक कोड के चार विशिष्ट लक्षण हैं :

1. यह सार्वत्रिक (universal) है।
2. यह अपभ्रष्ट है, अर्थात् किसी ऐमीनों अम्ल के लिए एक से अधिक कोडॉन कोडित करते हैं।
3. यह अर्धविराम रहित है।
4. कोडॉन का तीसरा क्षारक कम विशिष्ट है।

हर गोबिंद खुराना

डॉ. हर गोबिंद खुराना का जन्म 1922 में हुआ था। उन्होंने अपनी एम.एस.सी. की डिग्री पंजाब विश्वविद्यालय, लाहौर से प्राप्त की। उन्होंने प्रोफेसर व्लादिमिर *प्रेलोग के साथ कार्य किया जिन्होंने खुराना* के विचारों तथा दर्शन को विज्ञान, कर्म तथा प्रयत्न की ओर आमुख किया। 1949 में भारत में कुछ समय ठहरने के पश्चात् खुराना वापिस इंगलैंड चले गए जहाँ पर उन्होंने प्रोफेसर जी. डब्ल्यू. केनर तथा प्रोफेसर ए.आर. टॉड के साथ कार्य किया। कैंब्रिज, इंगलैंड में कार्य करते समय उनकी रुचि प्रोटीनों तथा न्यूक्लीक अम्लों में हुई। 1968 में डॉ. खुराना को मार्शन निरेनवर्ग तथा रॉबर्ट हॉली के साथ सम्मिलित रूप से आनुवांशिक कोड ज्ञात करने के लिए औषध तथा भौतिक चिकित्सा क्षेत्र में नोबेल पुरस्कार प्रदान किया गया।

सभी जीवित प्राणियों के लिए एक ही कोड है। इससे इस बात को बल मिलता है कि जीवन के लिए, जो पृथ्वी पर 30 करोड़ वर्ष पूर्व आया, केवल एक ही आनुवांशिक कोड से प्रारंभ हुआ तथा तब से यह अपरिवर्तित रहा है।

17.5 लिपिड (Lipids)

लिपिड, वसा अम्लों से संबंधित प्राकृतिक यौगिक हैं जिनके अंतर्गत वसा, तेल, मोम तथा अन्य पदार्थ आते

चित्र 17.18 प्रोटीन संश्लेषण के निरूपण का आरेख

हैं। लिपिड आहार के महत्त्वपूर्ण संघटक हैं। शरीर में यह वसा ऊर्जा के प्रभावी स्रोत के रूप में कार्य करते हैं तथा वसामय ऊतकों (adipose tissues) में संग्रहित होते हैं। फॉस्फोलिपिड (फॉस्फोरस युक्त लिपिड) कोशिकाओं की झिल्ली (cell membrane) के महत्त्वपूर्ण संघटक हैं। ये जलभीत हैं तथा कार्बनिक विलायकों में घुलनशील हैं।

17.5.1 वर्गीकरण (Clasification)

रासायनिक संघटन के आधार पर लिपिडों को निम्नलिखित प्रकार से वर्गीकृत किया जाता है:

(क) **सरल लिपिड (समलिपिड)**: सरल लिपिड वसा अम्लों के ऐल्कोहॉल ऐस्टर हैं जिनमें निम्नलिखित पदार्थ शामिल हैं :

1. **उदासीन वसा (ग्लिसरॉइड)** : यह वसा अम्लों तथा ग्लिसरॉल के ट्राइऐस्टर होने के कारण ट्राईग्लिसरॉइड भी कहलाते हैं।
2. **मोम** : यह वसा अम्लों के दीर्घ शृंखल मोनोहाइड्रॉक्सी ऐल्कोहॉलों के साथ ऐस्टर हैं। इनके गलनांक उदासीन वसाओं की अपेक्षा अधिक होते हैं।

(ख) **आमिश्र लिपिड (विषम लिपिड) Compound lipids (heterolipids)** वे लिपिड जिनमें अन्य समूह भी उपस्थित होते हैं, आमिश्र लिपिड कहलाते हैं। इनमें निम्नलिखित सम्मिलित हैं:

1. **फॉस्फोलिपिड (फॉस्फेटाइड)** : इनमें अतिरिक्त समूह, जैसे, फॉस्फोरिक अम्ल, नाइट्रोजन युक्त क्षारक तथा अन्य प्रतिस्थापी उपस्थित रहते हैं।
2. **ग्लाइकोलिपिड** : ये वसा अम्लों के कार्बोहाइड्रेटों से युक्त ऐस्टर हैं। इनमें नाइट्रोजन होती है परंतु फॉस्फोरस नहीं।

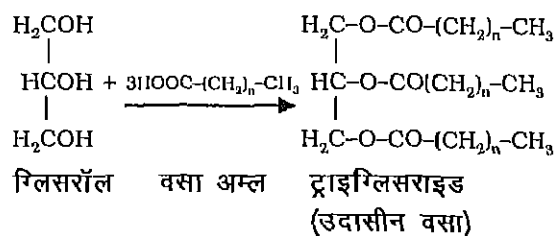
(ग) **व्युत्पन्न लिपिड** : ये सरल तथा मिश्रित लिपिडों के जल-अपघटन से प्राप्त पदार्थ हैं। इनमें वसा अम्ल, वसीय ऐल्कोहॉल, मोनो-तथा डाइग्लिसरॉइड, स्टेरॉयड, टर्पीन तथा कैरोटिनॉयड शामिल हैं। कभी-कभी यह पदार्थों के उपापचय के अवशिष्ट उत्पादों के रूप में उपस्थित होते हैं। ग्लिसरॉइड तथा कोलेस्टेरॉल एस्टर उदासीन लिपिड भी कहलाते हैं क्योंकि इन पर कोई आवेश नहीं होता।

17.5.2 रासायनिक संरचना

सरल लिपिड

1. ग्लिसरॉइडः ट्राइग्लिसराइड ग्लिसरॉल के दीर्घ-शृंखला वसा अम्लों के एस्टर हैं। वसा अम्लों में कार्बन परमाणुओं की संख्या सदैव सम होती है, उदाहरणस्वरूप, पामिटिक अम्ल ($C_{15}H_{31}COOH$) तथा स्टिऐरिक अम्ल ($C_{17}H_{35}COOH$) अथवा असंतृप्त, जैसे, ओलीक अम्ल ($C_{17}H_{33}COOH$) तथा लिनोलीनिक अम्ल ($C_{17}H_{29}COOH$)

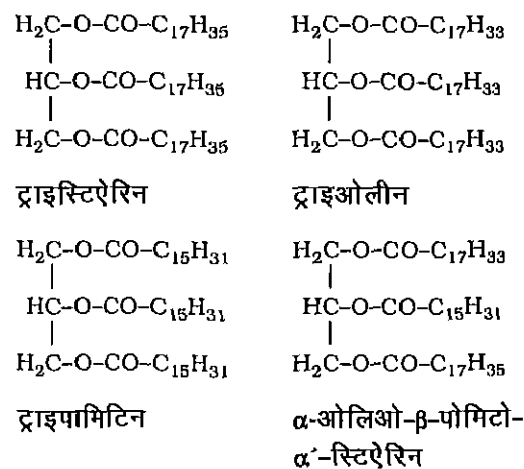
$$\begin{matrix} H_2COH \\ | \\ HCOH \\ | \\ H_2COH \end{matrix} + 3HOOC\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH_3 \longrightarrow \begin{matrix} H_2C\text{-}O\text{-}CO\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH_3 \\ | \\ HC\text{-}O\text{-}CO(CH_2)_n\text{-}CH_3 \\ | \\ H_2C\text{-}O\text{-}CO\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH_3 \end{matrix}$$

ग्लिसरॉल   वसा अम्ल   ट्राइग्लिसराइड (उदासीन वसा)

ट्राइग्लिसराइडों में तीन वसा अम्ल समान भी हो सकते हैं और भिन्न भी। वसा, जैसे, ट्राइपामिटिन तथा ट्राइस्टिऐरिन, संतृप्त वसा अम्लों के ग्लिसरॉइड हैं, परंतु तेलों में असंतृप्त वसा अम्ल होते हैं, जैसे, ट्राइओलीन। α-ओलीओ-β-पामिटों- α'-स्टिऐरिन एक मिश्रित ट्राइग्लिसरॉइड का उदाहरण है।

$$\begin{matrix} H_2C\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{17}H_{35} \\ | \\ HC\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{17}H_{35} \\ | \\ H_2C\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{17}H_{35} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H_2C\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{17}H_{33} \\ | \\ HC\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{17}H_{33} \\ | \\ H_2C\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{17}H_{33} \end{matrix}$$

ट्राइस्टिऐरिन   ट्राइओलीन

$$\begin{matrix} H_2C\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{15}H_{31} \\ | \\ HC\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{15}H_{31} \\ | \\ H_2C\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{15}H_{31} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H_2C\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{17}H_{33} \\ | \\ HC\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{15}H_{31} \\ | \\ H_2C\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{17}H_{35} \end{matrix}$$

ट्राइपामिटिन   α-ओलिओ-β-पोमिटो-α'-स्टिऐरिन

असंतृप्त वसा अम्लों में द्वि-आबंध की उपस्थिति, जैसे, ओलीक अम्ल ($C_{17}H_{33}COOH$) में C-9, लिनोलीइक अम्ल ($C_{17}H_{31}COOH$) में C-9 व C-12 तथा लिनोलीनिक अम्ल ($C_{17}H_{29}COOH$) में C-9, C-12 व C-15 पर 'सिस' विन्यास एवं कम स्थाई अम्ल जैविक रूप से महत्त्वपूर्ण है। ठोस अवस्था में संतृप्त वसा अम्लों के अणु अपनी टेढ़ी-मेढ़ी परंतु नियमित चतुष्फलकीय संरचना के कारण एक-दूसरे के

साथ भली प्रकार व्यवस्थित हो जाते हैं परंतु 'सिस' असंतृप्त वसा अम्ल की श्रृंखला में द्वि-आबंध पर मोड़ होने के कारण उसके अणु समीपस्थ रूप में व्यवस्थित नहीं हो पाते जिसके परिणामस्वरूप ऐसी वसा का गलनांक कम हो जाता है।

उदाहरण 17.4

एक असंतृप्त अम्ल ओजोनी-अपघटन करने पर ऐल्डिहाइड $H_3C(CH_2)_7CHO$ तथा ऐल्डिहाइड मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल, $OHC(CH_2)_7COOH$ देता है। अम्ल की संरचना तथा नाम लिखिए।

हल

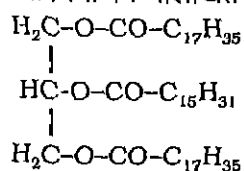
ऐल्डिहाइड समूह द्वि-आबंध के ओजोनी-अपघटन के परिणामस्वरूप बनता है। इसके लिए द्वि-आबंधी कार्बन परमाणु पर हाइड्रोजन उपस्थित होना आवश्यक है। दो एल्डिहाइड बनते हैं। अतः द्वि-आबंध –HC=CH– रूप में होना चाहिए। इसके अनुसार असंतृप्त अम्ल की संरचना होगी : $H_3C(CH_2)_7HC{=}CH(CH_2)_7COOH$
यह ओलीक अम्ल है।

उदाहरण 17.5

प्राकृतिक वसा का एक मोल सोडियम हाइड्रॉक्साइड द्वारा जल-अपघटन करने पर एक मोल ग्लिसरॉल तथा 1:2 मोलर अनुपात में सोडियम पामिटेट व सोडियम स्टिऐरेट देता है। वसा का अणु सममित है। उसकी संरचना लिखिए।

हल

सोडियम हाइड्रॉक्साइड द्वारा जल-अपघटन के फलस्वरूप सोडियम पामिटेट तथा सोडियम स्टिऐरेट की 1:2 मोलर अनुपात में प्राप्ति यह दर्शाती है कि वसा में ग्लिसरॉल के 1 अणु के साथ 2 स्टिऐरिक अम्ल तथा एक पामिटिक अम्ल एस्टरीकृत हैं। वसा का अणु सममित है, अतः स्टिऐरिक अम्ल के दो अणु दो छोरों पर स्थित प्राथमिक ऐल्कोहॉलीय समूहों के साथ ऐस्टरीकृत होने चाहिए। अतः वसा की संरचना निम्नलिखित है :

$$\begin{array}{l} H_2C\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{17}H_{35} \\ \;| \\ HC\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{15}H_{31} \\ \;| \\ H_2C\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{17}H_{35} \end{array}$$

2. मोम : ये दीर्घ-श्रृंखला संतृप्त तथा असंतृप्त वसा अम्लों के दीर्घ-श्रृंखला मोनोहाईड्रॉक्सी ऐल्कोहॉलों के साथ ऐस्टर हैं। वसा अम्ल C_{14} से C_{36} की परास में होते हैं तथा ऐल्कोहॉलों की परास C_{16} से C_{36} है। अधिकांश मोम मिश्रण होते हैं।

17.5.3 लिपिडों की जैविक-क्रियाएँ (Biological Functions) तथा अन्य उपयोग

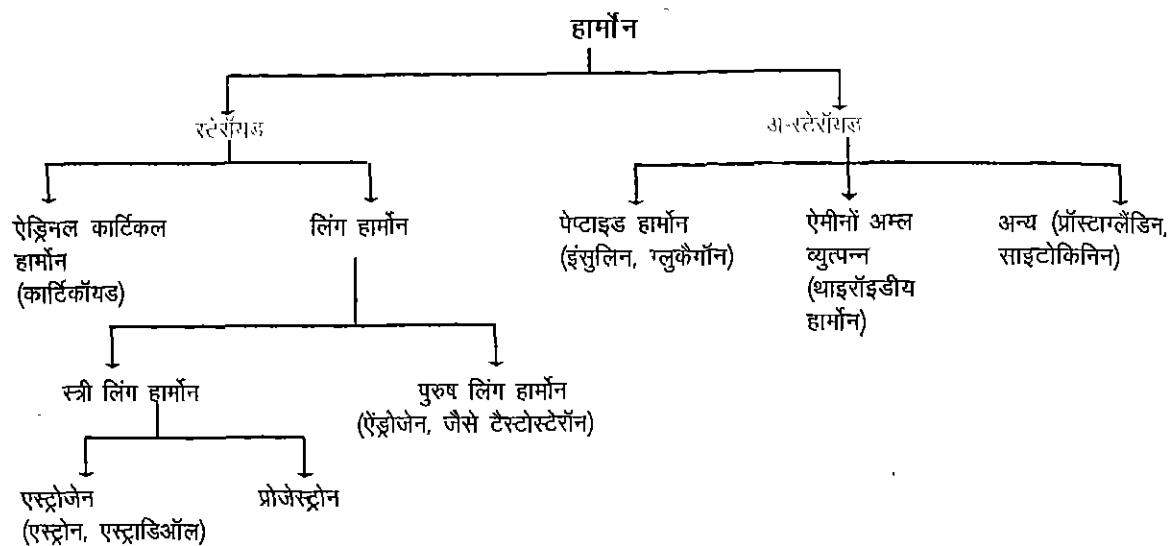
वसा प्राणी तथा वनस्पति कोशिकाओं के महत्त्वपूर्ण खाद्य भंडार हैं। हम जैव तथा वनस्पति स्रोतों से प्राकृतिक वसा और तेल निष्कर्षित कर सकते हैं। जहाँ एक ओर हम अपने शरीर में वसा संश्लेषित करते हैं, वहीं हम पौधों तथा जंतुओं द्वारा संश्लेषित वसा का उपभोग भी करते हैं।

फॉस्फोलिपिड कोशिका कला (cell membrane) के अपरिहार्य संरचनात्मक संघटक हैं। इसके अतिरिक्त इनका उपयोग वसा को (कोलॉइड) डिस्पर्सन के रूप में शरीर में संचारण करने में भी होता है। इनका संग्रह कभी भी अधिक मात्रा में नहीं होता। उच्चतर प्राणियों में कोलेस्टेरॉल प्रमुख स्टेरॉल है जो तंत्रिका ऊतकों तथा पित्ताश्मरी (गॉलस्टोन) में प्रचुर मात्रा में रहता है। कोलेस्टेरॉल वनस्पति वसा में उपस्थित नहीं होता।

17.6 हार्मोन (Hormones)

हार्मोन ऐसे अणु हैं जो कोशिकाओं के एक समूह से सूचना अन्य दूरस्थ ऊतकों अथवा अंगों को भेजते हैं। ये सूक्ष्म मात्रा में उपस्थित पदार्थ हैं जिनका उत्पादन शरीर में विभिन्न अंतःस्रावी वाहिनीहीन (ductless) ग्रंथियों द्वारा होता है। इनकी सूक्ष्म मात्रा सीधे ही रक्त धारा में पहुँच जाती है तथा रक्त द्वारा विभिन्न लक्ष्य अंगों तक पहुँचाई जाती है, जहाँ पर ये शरीर क्रियात्मक प्रभाव दर्शाते हैं तथा उपापचयी क्रियाओं को नियंत्रित करते हैं। अतः प्रायः उनकी क्रिया का केंद्र उनके स्रोत से दूर होता है। इनकी आवश्यकता अत्यल्प मात्रा में होती है तथा ये अपनी क्रिया में अत्यधिक विशिष्टता दर्शाते हैं। किसी हार्मोन की कमी किसी निश्चित रोग का कारण बनती है जिसके उपचार के लिए उस रोगी को वह हार्मोन देना पड़ता है।

17.6.1 हार्मोनों का वर्गीकरण तथा उनके कार्य

हार्मोनों का वर्गीकरण (i) उनकी संरचना अथवा (ii) कोशिका में उनकी क्रिया के केंद्र के आधार पर किया जा सकता है। संरचना पर आधारित वर्गीकरण चित्र 17.19 में दिया गया है।

चित्र 17.19 हार्मोनों का वर्गीकरण

स्टेरॉयडों की संरचना चार वलय युक्त है जिनमें तीन साइक्लोहेक्सेन तथा एक साइक्लोपेंटेन वलय हैं।

स्टेरॉयड केंद्रक कई विटामिनों, औषधों तथा पित्त अम्लों (bile acids) में भी उपस्थित होता है। स्टेरॉयड केंद्रक तथा कुछ लिंग हार्मोनों की संरचनाएँ चित्र 17.20 में दी गई हैं।

I. स्टेरॉयड हार्मोनों के कार्य

1. लिंग हार्मोन : लिंग हार्मोन तीन समूहों में वर्गीकृत किए जाते हैं (i) पुरूष लिंग हार्मोन, अथवा ऐंड्रोजेन, (ii) स्त्री लिंग हार्मोन, अथवा एस्ट्रोजेन; तथा (iii) सगर्भता (pregnancy) हार्मोन अथवा प्रोजेस्टीन। टैस्टोस्टेरॉन

चित्र 17.20 कुछ लिंग हार्मोनों की संरचनाएँ

प्रमुख पुरुष लिंग हार्मोन है जो वृषणों (testes) में उत्पन्न होता है। यह यौवनारंभ (puberty) के समय पुरुषीय अभिलक्षणों (भारी आवाज, चेहरे पर बाल, सामान्य शारीरिक रचना) के लिए उत्तदायी है। पेशियों तथा ऊतकों की वृद्धि को बढ़ाने के लिए संश्लिष्ट टैस्टोस्टेरॉन के अनुरूप यौगिक औषध के रूप में दिए जाते हैं। उदाहरणस्वरूप, पेशीय क्षीणता (muscular atrophy) के रोगियों के उपचार के लिए ये यौगिक दिए जाते हैं। दुर्भाग्यवश इन स्टेरॉयडों का दुरुपयोग भी होता है तथा कुछ लोग, विशेषकर शरीर–सौष्ठव (बॉडी बिल्डिंग) तथा ऐथलीट (कसरती) इनको गैरकानूनी ढंग से लेते हैं, यद्यपि ऐसा करना स्वास्थ्य के लिए हानिकारक है। *एस्ट्राडिऑल :* प्रमुख स्त्री लिंग हार्मोन हैं। यह द्वितीयक स्त्रीय-अभिलक्षणों के विकास के लिए उत्तरदायी है तथा रजो-चक्र (menstrual cycle) को नियंत्रित करने में भाग लेता है। प्रोजेस्टीन का एक उदाहरण *प्रोजेस्ट्रोन* है जो निषेचित अंडे के स्थापन के लिए गर्भाशय को तैयार करता है। कई स्टेरॉयड हार्मोन, जैसे, प्रोजेस्टेरोन, *जनन नियंत्रण कारक (birth control agents)* के रूप में उपयोगी सिद्ध हुए हैं।

2. कॉर्टिकोस्टेरॉयड (ऐड्रिनल कॉर्टिकल हार्मोन) :

(क) खनिजीय कॉर्टिकॉयड (Mineralo corticoids): हार्मोन अधिवृक्क वल्कुट (adrenal cortex) में विभिन्न कोशिकाओं द्वारा संश्लेषित किए जाते हैं। ये शरीर में जल-लवण

संतुलन को बनाए रखते हैं। ये रक्त में सोडियम क्लोराइड की उपस्थिति नियमित करते हैं तथा मूत्र में पोटैशियम का उत्सर्जन करते हैं।

(ख) ग्लूकोकॉर्टिकॉयड (Glucocorticoids): ये भी अधिवृक्क वल्कुट द्वारा संश्लेषित होते हैं। ये कुछ उपापचयी अभिक्रियाओं को संशोधित करते हैं तथा प्रतिशोथीय (anti-inflammatory) प्रभाव दर्शाते हैं।

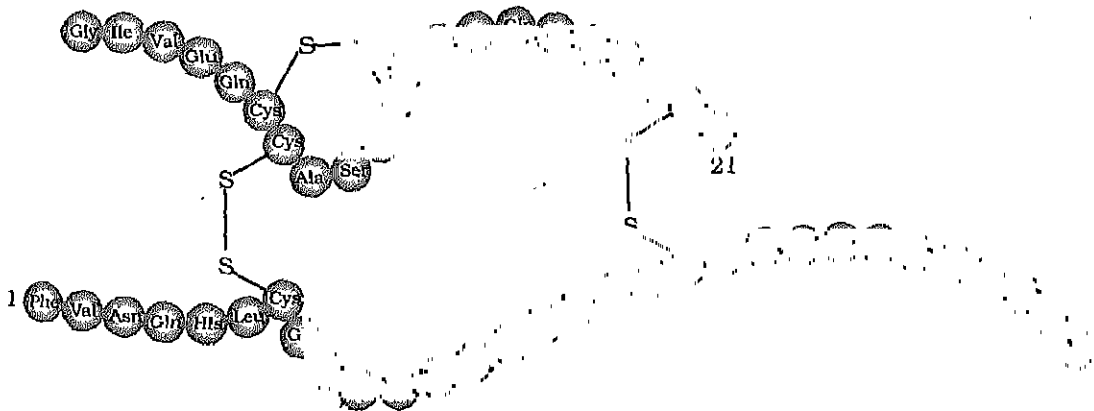
II. अ-स्टेरॉयडी हार्मोनों के कार्य

1. पेप्टाइड हार्मोन : इंसुलिन कार्बोहाइड्रेट उपापचय को प्रबल रूप से प्रभावित करती है। यह कोशिका की झिल्ली की भेद्य-क्षमता को बढ़ा कर तथा ग्लूकोज के फॉस्फेटीकरण (phosphorylation) में वृद्धि कर कोशिकाओं में ग्लूकोज तथा अन्य शर्कराओं के प्रवेश में सहायता करती है। इंसुलिन रक्त में ग्लूकोज की सांद्रता कम करती है, अतः यह साधारणतया अकलूकोज (hypoglycemic) कारक कहलाती है। यह उपपाचक (ऐनाबोलिक) क्रियाओं को बढ़ाती है तथा अपपाचक (कैटाबोलिक) क्रियाओं को संदमित करती है। मनुष्य में इसकी कमी होने पर मधुमेह (डायाबिटीज मेलिटस) नामक रोग हो जाता है। लैंगरहैंस द्वीप (Islets of Langerhans) अथवा अग्न्याशयी उपद्वीप ऊतकस (islet tissue of pancreas) से निष्कषित इंसुलिन ऐसा पहला प्रोटीन हार्मोन था। वर्ष 1958 में सैंगर (Sanger) को इंसुलिन की संरचना निर्धारित करने के लिए नोबेल पुरस्कार प्रदान किया गया (चित्र 17.21)।

2. ऐमीनों अम्ल व्युत्पन्न: थाइरॉडीय हार्मोनों; जैसे– थायरॉक्सिन तथा ट्राइआयोडोथायरॉनिन की विशिष्ट सक्रियता कुछ भी हो, वे सामान्य उपापचय को प्रभावित करते हैं। यही कारण है कि थाइरॉइड ग्रंथि *अंतःस्रावी* (एंडोक्राइन) तंत्र की गतिनिर्धारक कहलाती है।

कोशिका में क्रिया के केंद्र के आधार पर हार्मोनों को दो समूहों में वर्गीकृत किया जा सकता है। प्रथम समूह के हार्मोन प्लाज्मा झिल्ली के गुणों को प्रभावित करते हैं। इनमें सभी पेप्टाइड हार्मोन तथा पिट्यूटरी ग्रंथियों के हार्मोन सम्मिलित हैं। दूसरे समूह के हार्मोन कोशिका के अंदर पहुँच कर नाभिक में स्थानांतरित होते हैं, जहाँ पर वे जीन अभिव्यक्ति की प्रकृति तथा गति को प्रभावित करते हैं।

17.7 विटामिन (Vitamins)

विटामिन आहार के अनिवार्य संघटक हैं, जिनकी आवश्यकता जीवों को अल्प मात्रा में होती है तथा जिनकी अनुपस्थिति में विशिष्ट *हीनताजन्य रोग* (deficiency diseases) हो जाते हैं। विटामिन जीवन के लिए अनिवार्य हैं तथा भोजन में इनकी अनवरत पूर्ति होना आवश्यक है क्योंकि जीव स्वयं इनको संश्लेषित नहीं कर सकते। पौधे सभी विटामिनों को संश्लेषित करने में समर्थ हैं **जबकि प्राणियों में इनमें से कुछ ही संश्लेषित हो पाते हैं**। विटामिन D की पूर्ति आहार द्वारा भी हो सकती है तथा त्वचा में स्टेरॉलों को सूर्य प्रकाश (पराबैंगनी प्रकाश) द्वारा विकिरणित करने पर भी यह संश्लेषित हो सकते हैं। मानव शरीर विटामिन A को कैरोटीन से संश्लेषित कर सकता है तथा आंतों में उपस्थित सूक्ष्मजीव **विटामिन B समुदाय** के कुछ सदस्यों तथा विटामिन K को संश्लेषित कर सकते हैं।

चित्र 17.21 गो–इंसुलिन (Bovine insulin) की संरचना में 21 तथा 30 ऐमीनों अम्ल युक्त दो पॉलिपेप्टाइड शृंखलाएँ उपस्थित हैं। वे परस्पर डाइसल्फाइड सेतुओं द्वारा बंधित होती हैं।

विटामिन प्रकृति में वनस्पति तथा प्राणियों दोनों में विस्तृत रूप से उपस्थित हैं। शरीर में सभी कोशिकाएँ कुछ सीमा तक विटामिनों का संग्रह कर सकती हैं। परंतु अधिकांश विटामिन प्रयोगशाला मे संश्लेषित किए जा चुके हैं तथा व्यापारिक स्तर पर उपलब्ध हैं। ये मुख से लेने पर अपना प्रभाव दिखाते हैं। विटामिनों की रासायनिक संरचनाएँ भिन्न-भिन्न हैं।

विटामिनों को अंग्रेजी वर्णाक्षरों, A, B, C, D, E, आदि द्वारा संकेतिक किया गया है। उनकी खोज इसी क्रम में हुई थी। इसके अतिरिक्त किसी विटामिन के उपवर्ग के सदस्यों को पादांक संख्याओं द्वारा संकेतिक किया जाता है; जैसे – A_1, A_2, B_1, B_2, B_6, B_{12}, D_1, D_2, आदि।

17.7.1 विटामिनों का वर्गीकरण

विटामिनों को सामान्यतया उनकी विलेयता के आधार पर दो प्रमुख समूहों में वर्गीकृत किया जाता है, अर्थात् वसा-विलेय तथा जल-विलेय। परंतु इन दो समूहों के कार्य भिन्न हैं।

(क) वसा विलेय (Fat Soluble) विटामिन

ये तैलीय पदार्थ हैं, जो जल में शीघ्रतापूर्वक नहीं घुलते। इस समूह में विटामिन A, D, E तथा K सम्मिलित हैं। यकृत कोशिकाओं में वसा में घुलनशील विटामिनों; जैसे– विटामिन A तथा विटामिन D की प्रचुर मात्रा होती है। जलभीत, लिपिड विलेय विटामिनों के इस समूह के सदस्य शरीर द्वारा अवशोषित नहीं होते, जब तक वसा पाचन तथा अवशोषण सामान्य रूप से संपन्न न हो। इनकी कमी के कारण अपावशोषणीय (malabsorptive) रोग हो जाता है। इन विटामिनों की अत्यधिक मात्रा लेने से *अतिविटामिनता* (*hypervitaminoses*) हो जाती है।

(ख) जल विलेय (Water Soluble) विटामिन

इस समूह में शेष विटामिन; जैसे– 'B' समूह के विटामिन (B-समुदाय), विटामिन C इत्यादि आते हैं। कोशिकाओं में जल-विलेय विटामिनों का संग्रह काफी कम मात्रा में होता है। विटामिन H (बायोटिन) एक अपवाद है क्योंकि यह न तो जल में विलेय है और न ही वसा में।

17.2.2 विटामिनों के शरीरक्रियात्मक कार्य

विटामिनों की अत्यल्प मात्रा जैविक अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करती है। अतः किसी व्यक्ति के लिए किसी विटामिन की दैनिक आवश्यकता बहुत ही कम होती है। परंतु किसी विटामिन की दैनिक खुराक की मात्रा निश्चित नहीं है तथा यह व्यक्ति विशेष के आकार, आयु और उपापचय व गति पर निर्भर करती है। युवाओं को अधेड़ व्यक्तियों की अपेक्षा विटामिनों की अधिक मात्रा की आवश्यकता होती है। व्यायाम करने की दशा में इसकी आवश्यक मात्रा और बढ़ जाती है। बढ़ते हुए बच्चों तथा गर्भवती महिलाओं को विटामिनों की अधिक मात्रा की आवश्यकता होती है। आंत्र जीव विटामिनों को पर्याप्त मात्रा में संश्लेषित कर सकते हैं। अतः वे जीवों को उपलब्ध विटामिनों की मात्रा को नियमित करने में महत्त्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। विटामिन B समुदाय के अधिकांश विटामिन तथा विटामिन K आंत्र जीवों द्वारा संश्लेषित किए जाते हैं। इनका विभिन्न मात्रा में अवशोषण होकर उपभोग हो सकता है।

एक या अधिक विटामिनों की कमी से मनुष्य में विशिष्ट विटामिनहीनता के लक्षण उत्पन्न हो जाते हैं। सामान्यतया मनुष्यों में एक से अधिक विटामिनों की कमी के कारण बहुविटामिनहीनता होती है। विटामिनहीनता की यह स्थिति **अविटामिनता** (avitaminoses) कहलाती है। सारणी 17.3 में कुछ प्रमुख विटामिन, उनके स्रोत तथा उनकी कमी के कारण उत्पन्न होने वाले रोगों को दर्शाया गया है।

सारणी 17.3 : विटामिन, उनके स्रोत तथा उनकी कमी के कारण उत्पन्न होने वाले रोग

क्रमांक	विटामिन का नाम	स्रोत	हीनता जनित रोग
1	विटामिन A (दीप्त नेत्र विटामिन)	मछली का तेल, विशेष रूप से शार्क यकृत तेल, अलवणजल मछली का यकृत, गुर्दा	जेरोफलमिया अर्थात् आँख की कॉर्निया का कठोरीकरण
2	विटामिन B_1 (थायेमीन	यीस्ट, दूध, हरी सब्जियाँ, आदि।	बेरी-बेरी (तंत्रिका तंत्र का रोग)
3	विटामिन B_2 (राइबोफ्लेविन)	यीस्ट, सब्जियाँ, दूध, अंडे की सफेदी, यकृत, गुर्दा	गाढ़ी लाल जीभ (जिह्वाशोथ), त्वचाशोथ (डर्मेटाइटिस) तथा ओष्ठ विदरता कीलोसिस (मुँह तथा होंठों के किनारों पर दरारें पड़ना)

4	विटामिन B_6 (पिरिडॉक्सिन)	अन्न, चना, शीरा, यीस्ट, अंडा-पीत तथा मांस	तीव्र त्वचाशोथ, आक्षेप (convulsions)
5	विटामिन H (बायोटिन)	यीस्ट, यकृत, गुर्दा तथा दूध	त्वचाशोथ, बाल गिरना तथा पक्षाघात
6	विटामिन B_{12}	बैल, भेड़, सुअर, मछली आदि का यकृत	प्रणाशी रक्ताल्पता (Pernicious anaemia)
7	विटामिन C	सिट्रस (नींबू-जाति) फल, हरी सब्जियाँ	स्कर्वी
8	विटामिन E	गेहूँ , जर्म तेल, बिनौला तेल तथा सोयाबीन तेल	बंध्यता (Sterility)
9	विटामिन K	अन्न, पत्तेदार सब्जियाँ	रक्तस्रावीय अवस्था (Haemorrhagic conditions)
10	सहएंजाइम Q_{10}	हरे पौधों के क्लोरोप्लास्ट तथा जंतुओं के माइटोकांड्रिया	शरीर की कई रोगों के विरुद्ध प्रतिरक्षा में कमी

सारांश

रासायनिक अभिक्रियाओं की भाँति **जैव-रासायनिक अभिक्रियाएँ** भी रसायन विज्ञान तथा भौतिक विज्ञान के नियमों का पालन करती हैं। भोजन के ऑक्सीकरण के समय उत्पन्न ऊर्जा अभिक्रिया के साथ युग्मित हो जाती है, जिसके फलस्वरूप ऐडिनोसीन ट्राइफॉस्फेट (ए.टी.पी.) बनता है। जैविक मूल के अनेक पदार्थ; जैसे – कार्बोहाइड्रेट, प्रोटीन, न्यूक्लीक अम्ल, लिपिड, हार्मोन तथा विटामिन प्राकृतिक ऊर्जा चक्र में महत्त्वपूर्ण भूमिका निभाता हैं। कार्बोहाइड्रेटों में ग्लूकोज़ सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण प्राकृतिक शर्करा है, जो ऊर्जा के उत्सर्जन में मुख्य भूमिका निभाता है। प्रोटीन जो ऐमीनो अम्लों के जैव-बहुलक हैं, जीवन के लिए अनिवार्य हैं। एंजाइमों के रूप *में ये जैव-रासायनिक अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करते हैं, हार्मोनों के रूप में ये उपापचयी क्रियाओं को नियमित* करते हैं तथा प्रतिरक्षियों के रूप में शरीर की विषैले पदार्थों से रक्षा करते हैं। सभी प्रोटीन आंशिक जल-अपघटक करने पर विभिन्न आण्विक द्रव्यमानों के पेप्टाइड देते हैं तथा पूर्ण जल-अपघटन करने पर ऐमीनो अम्ल प्राप्त होते हैं। प्रोटीन संरचना का अध्ययन विभिन्न स्तरों पर किया जाता है। पॉलिपेप्टाइड शृंखलाओं में ऐमीनो अम्लों का क्रम प्रोटीनों की प्राथमिक संरचना की सूचना देता है। पॉलिपेप्टाइड शृंखलाओं की आकृति, जिसमें वे उपस्थित रहती है, प्रोटीनों की द्वीतीयक संरचना है। पॉलिपेप्टाइड शृंखलाओं एवं इनके उपएककों का संपूर्ण त्रिविमीय संरूपण प्रोटीनों की तृतीयक/चतुष्क संरचनाएँ कहलाती हैं। *एंजाइम,* प्रोटीन हैं जो जैव-उत्प्रेरण में अत्यधिक विशिष्टता दर्शाते हैं।

न्यूक्लीक अम्ल, डी.एन.ए. तथा **आर.एन.ए.** न्यूक्लिओटाइडों के बहुलक हैं। डी.एन.ए. की संरचना द्विकुंडलीय है जबकि आर.एन.ए एकल लड़ी का होता है। *डी.एन.ए. आनुवंशिक सूचना को क्षारकों के क्रम के रूप में संग्रहित करता है।* कोशिका विभाजन के समय डी.एन.ए की प्रतिलिपिकरण की प्रक्रिया *प्रतिकृति* कहलाती है। प्रतिकृति के समय आनुवांशिक संदेश दुहिता नाभिक को स्थानांतरित हो जाता है। डी.एन.ए. की एक लड़ी टेम्पलेट का कार्य करती है, जिस पर आर.एन.ए. की पूरक लड़ी संश्लेषित हो जाती है। यह प्रक्रिया *अनुलेखन* कहलाती है। यह आर.एन.ए. राइबोसोम पर प्रोटीन संश्लेषण का आदेश देता है जिसे *स्थानांतरण* कहते हैं। पॉलिन्यूक्लिओटाइड *शृंखला* पर तीन न्यूक्लिओटाइडों का क्रम **कोडॉन** कहलाता है। कुल 64 कोडॉन हैं, एक ऐमीनो अम्ल के लिए कम से कम एक विशिष्ट कोर्डॉन हैं।

लिपिड वसा अम्लों के व्युत्पन्न हैं; जैसे – वसा, तेल, मोम, आदि तथा जो आहार के प्रमुख संघटक हैं। वसा अतिरिक्त ऊर्जा के लिए आरक्षित भोजन के रूप में शरीर के वसामय ऊतकों में संग्रहित होती है। फॉस्फोलिपिड

तथा लिपोप्रोटीन कोशिकाओं की झिल्ली के संघटक हैं। **हार्मोन** शरीर की अंतःस्रावी ग्रंथियों (वाहिनीहीन) द्वारा उत्पन्न जैव-अणु हैं। ये कोशिकाओं के एक समूह से दूरस्थ अंग अथवा ऊतक तक प्रवाहित होकर सूचना ले जाते हैं तथा इस प्रकार उपापचय को नियंत्रित करते हैं। **विटामिन** आहार के महत्त्वपूर्ण संघटक हैं। उनकी कमी विशिष्ट रोगों को जन्म देती है।

अभ्यास

17.1 हरे पौधे में प्रकाश-संश्लेषण की दो स्थितियाँ कौन-सी हैं? प्रकाश-संश्लेषण का आधारभूत समीकरण दीजिए।

17.2 अपचायक तथा अनपचयी शर्करा क्या हैं? अपचायक शर्करा का संरचनात्मक लक्षण क्या है?

17.3 ऐल्डोपेंटोस तथा ऐल्डोहैक्सोस की खुली शृंखला-वाली संरचनाएँ लिखिए। प्रत्येक में कितने असममित कार्बन उपस्थित हैं?

17.4 D- तथा L- ग्लूकोज के सरल फिशर प्रक्षेपण लिखिए। क्या ये प्रतिबिंबी समावयवी हैं?

17.5 L- गैलेक्टोस तथा L- मैनोस के फिशर प्रक्षेपण लिखिए।

17.6 उन उत्पादों के नाम तथा संरचनाएँ लिखिए जो ग्लूकोज की निम्नलिखित के साथ अभिक्रिया के फलस्वरूप बनते हैं।

(i) ऐसीटिक ऐनहाइड्रॉइड (ii) हाइड्रोसायनिक अम्ल (iii) ब्रोमीन (iv) सांद्र नाइट्रिक अम्ल (v) HI

17.7 ग्लूकोज़ की उन अभिक्रियाओं को बताइए जिनको इसकी खुली-शृंखला वाली संरचना के आधार पर स्पष्ट नहीं किया जा सकता है।

17.8 परिवर्ती ध्रुवण-घूर्णन को समझाइए। D-ग्लूकोज के लिए इसकी क्रियाविधि दीजिए।

17.9 ऐमिलोस तथा सेलुलोस दोनों ही D-ग्लूकोज इकाई युक्त ऋजु-शृंखला पॉलिसैकेराइड हैं। दोनों में संरचनात्मक अंतर क्या है?

17.10 आवश्यक तथा अनावश्यक ऐमीनों अम्ल क्या हैं? प्रत्येक के दो उदाहरण दीजिए।

17.11 निम्नलिखित के कारण बताइए :

(i) ऐमीनो अम्लों के गलनांक संबंधित हैलो अम्लों की अपेक्षा अधिक होते हैं।

(ii) ऐमीनो अम्लों की प्रकृति उभयधर्मी है।

(iii) अम्लीय विलयन में विद्युत्-अपघटन करने पर ऐमीनो अम्ल कैथोड की ओर जाते हैं, जबकि क्षारीय विलयन में यह ऐनोड की ओर जाते हैं।

(iv) मोनोऐमीनो मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के दो pK_a मान होते हैं।

17.12 तीन ऐमीनो अम्लों, ग्लाइसिन, ऐलेनिन तथा फेनिलऐलेनिन के संयोग से कितने ट्राइपेप्टाइड बन सकते हैं? प्रत्येक की संरचना तथा नाम लिखिए। उनके नाम प्रत्येक ऐमीनो अम्ल के लिए तीन तथा एक अक्षर वाले संकेत को संक्षेप का प्रयोग करते हुए भी लिखिए।

17.13 किस प्रकार के बंध निम्नलिखित का निर्माण करते हैं :

(i) प्रोटीनों की प्राथमिक संरचना

(ii) पॉलिपेप्टाइड शृंखलाओं के मध्य अनुप्रस्थ बंधन

(iii) α–कुंडली का बनना

(iv) β–चादरी (sheet) संरचना

17.14 α–कुंडली किन बलों के कारण स्थायित्व ग्रहण करती हैं? इसका नाम 3.6_{13} कुंडली किस आधार पर है?

17.15 प्रोटीनों के विकृतीकरण तथा पुनः प्रकृतीकरण से आप क्या समझते हैं?

17.16 एंजाइम की परिभाषा लिखिए। एंजाइम साधारण रासायनिक उत्प्रेरकों से किस प्रकार भिन्न हैं? एंजाइम क्रिया की विशिष्टता को स्पष्ट कीजिए। उनकी विशिष्टता का सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण कारण क्या है?

17.17 डी.एन.ए. के पूर्ण जल-अपघटन के परिणामस्वरूप कौन-से उत्पाद प्राप्त होते हैं? डी.एन.ए. में उपस्थित पिरिमिडीन तथा प्यूरीन क्षारकों की संरचनाएँ लिखिए।

17.18 डी.एन.ए. तथा आर.एन.ए. के मध्य संरचनात्मक अंतर लिखिए। ऐसे न्यूक्लिओसाइड की संरचना लिखिए जो केवल आर.एन.ए. में उपस्थित होता है।

17.19 पूरक क्षारकों से आप क्या समझते हैं? ऐडेनीन व थाइमीन और ग्वानीन व साइटोसीन के मध्य हाइड्रोजन आबंध दर्शाते हुए संरचना लिखिए।

17.20 डी.एन.ए. का गलन ताप (T_m) क्या है? ऐसे डी.एन.ए. का गलन ताप, जिसमें GC क्षारक युग्मों की संख्या AT क्षारक युग्मों की अपेक्षा अधिक है, उस डी.एन.ए. के गलन ताप की अपेक्षा जिसमें GC क्षारक युग्मों की संख्या AT क्षारक युग्मों की अपेक्षा कम है, उच्चतर होता है। कारण स्पष्ट कीजिए।

17.21 डी.एन.ए. के विपरीत आर.एन.ए. के जल-अपघटन के फलस्वरूप निर्मित चार क्षारकों की मात्राओं में कोई संबंध नहीं है। यह तथ्य आर.एन.ए. की संरचना के विषय में क्या दर्शाता है?

17.22 डी.एन.ए. प्रतिकृति किस प्रकार करता है? प्रतिकृति की क्रियाविधि दीजिए। यह प्रक्रिया आनुवांशिकता के संरक्षण के लिए किस प्रकार उत्तरदायी है?

17.23 आनुवंशिक कोड अपभ्रष्ट (degenerate) है। स्पष्ट कीजिए।

17.24 प्रोटीन संश्लेषण के विषय में निम्नलिखित का उत्तर दीजिए।

(i) उस स्थल का नाम बताइये जहाँ पर प्रोटीन का संश्लेषण संपन्न होता है।

(ii) किस प्रकार 64 कोडॉन केवल 20 ऐमीनो अम्लों को कोडित करते हैं?

(iii) स्थानांतरण के समय पॉलिपेप्टाइड के दो अंतस्थ क्रियात्मक समूहों में से पहले कौन-सा विरचित होता है?

(iv) कोडीकरण के लिए कोडॉन के कौन-से दो क्षारक सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण हैं? प्रथम दो या अंतिम दो?

17.25 लिपिड किस प्रकार वर्गीकृत किए जाते हैं? प्रत्येक वर्ग का एक उदाहरण दीजिए।

17.26 किसी असंतृप्त वसा अम्ल में जिसका अणु सूत्र $C_{17}H_{33}COOH$ है, द्विवि-आबंध C-9 पर उपस्थित है। अम्ल के दो त्रिविम समावयवों – सिस तथा ट्रांस – में से किसका गलनांक उच्चतर होगा? कारण स्पष्ट कीजिए।

17.27 'हार्मोन रासायनिक दूत हैं'। इस कथन को समझाइए।

17.28 इंसुलिन की रासायनिक प्रकृति तथा शरीर क्रियात्मक सक्रियता को संक्षिप्त रूप में समझाइए।

17.29 विटामिनों की परिभाषा दीजिए तथा उनका वर्गीकरण समझाइए। प्रत्येक वर्ग के दो उदाहरण दीजिए।

17.30 विटामिन A, C, E, B_1, B_{12} B_6, तथा K की कमी के कारण उत्पन्न हीनताजनित रोगों के नाम लिखिए।

एकक 18

दैनिक जीवन में रसायन विज्ञान
(CHEMISTRY IN EVERYDAY LIFE)

"मानव जाति रसायन विज्ञान की बहुत ऋणी है। रसायन विज्ञान का मुख्य उद्देश्य जीवन में सुधार लाना रहा है।"

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप :

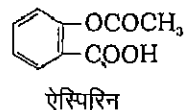
- पीड़ाहारी (analgesics), प्रशांतक (tranquilisers), पूतिरोधी (antiseptics), रोगाणुनाशी (disinfectants), प्रतिजैविक (antibiotics), प्रति हिस्टामिन (antihistamines), प्रति जनन क्षमता (antifertility), औषधियों तथा प्रतिअम्ल (antacids) के उपयोगों का वर्णन कर सकेंगे।
- रंजन (dyeing) प्रक्रम की व्याख्या और विभिन्न रंजकों का वर्गीकरण कर सकेंगे।
- क्रीम, सुगंधियों, टैल्कम पाउडर और गंधहारकों को बनाने में उपयोग होने वाले रासायनों के बारे में जान सकेंगे।
- परिरक्षक, मधुरक, प्रति-ऑक्सीकारक और खाद्य-रंग आदि पदों को समझ सकेंगे।
- फीरोमोन एवं सेक्स आकर्षी की व्याख्या कर सकेंगे और उनके कार्य से संबंधित विशिष्टता के बारे में निर्णय ले सकेंगे।
- अपमार्जकों को ऋणायनी, धनायनी और अनायनिक वर्गों में वर्गीकृत कर सकेंगे।
- कार्बन रेशे, मृतिकाशिल्प (ceramics) तथा सूक्ष्म मिश्रधातु के रसायन का वर्णन कर सकेंगे।
- नोदक (propellants) के कार्य की व्याख्या कर सकेंगे और रॉकेट मोटर को शक्ति प्रदान करने वाले विभिन्न नोदकों की सूची बना सकेंगे।

रसायन विज्ञान हमारे जीवन के सभी क्षेत्रों में मुख्य भूमिका अदा करता है। हमारी खाने, पहनने, रहने, पेय जल, साबुन तथा अपमार्जक, प्रसाधनों, औषधियों आदि की दैनिक जरूरतें किसी न किसी रूप में रासायनिक यौगिकों, प्रक्रमों और सिद्धांतों से जुड़ी हैं। जैसा कि आपने पिछले एककों में पढ़ा होगा कि अधिकांश औद्योगिक पदार्थ जैसे – कांच, सीमेंट, उर्वरक, पीड़कनाशी, कागज़, बहुलक, तेल, वसा, ईंधन आदि जो कि हमारे जीवन निर्वाह के लिए अति आवश्यक हैं, की रसायन रीढ़ की हड्डी है। वास्तव में रसायन विज्ञान ही विज्ञान की ऐसी एक अकेली शाखा है जिससे मानव का अस्तित्त्व और उसका रहन-सहन गहरे रूप से प्रभावित होता है।

18.1 औषधियों और स्वास्थ्य की देखभाल में रासायनिक द्रव्य

रोगों के उपचार की प्राचीन पद्धतियों जैसे आयुर्वेदिक और यूनानी अथवा आधुनिक ऐलोपैथी पद्धति में प्रयोग की जाने वाली औषधियाँ प्राकृतिक अथवा संश्लिष्ट रासायनिक यौगिक होती हैं। भारत में आयुर्वेदिक पद्धति के द्वारा कई रोगों का उपचार करने का खासा प्रचलन है। यहाँ पर हम ऐलोपैथी पद्धति में प्रयुक्त औषधियों के कुछ विशेष वर्गों की चर्चा करेंगे।

18.1.1 पीड़ाहारी (Analgesics)

पीड़ाहारी, दर्द के निवारण के लिए प्रयुक्त औषधियाँ होती हैं। ऐस्पिरिन (2-ऐसीटॉक्सीबेंज़ोइक अम्ल) एक आम

ऐस्पिरिन

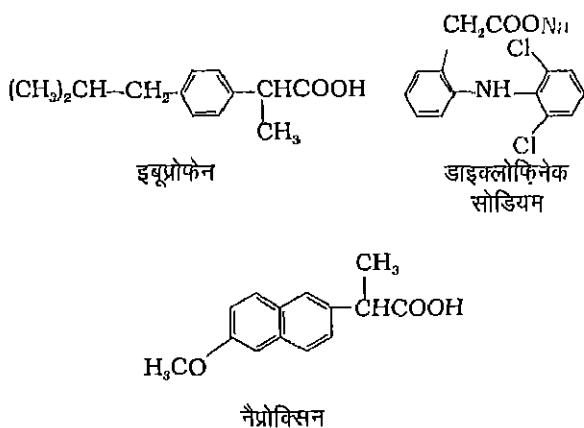
पीड़ाहारी है जिसमें ज्वरनाशी (ताप कम करने वाले) गुणधर्म भी होते हैं। रक्त के थक्के न बनने देने के गुणधर्म के कारण, आजकल इसका उपयोग दिल के दौरे को रोकने में भी होने लगा है। गर्भ-संबंधी समस्याओं, एड्स रोगियों में वाइरस शोथ (*inflammation*), मनोभ्रंश, एल्ज़हाइमर रोग और कैंसर के उपचार में ऐस्पिरिन के महत्त्वपूर्ण उपयोग पर अध्ययन किया जा रहा है। ऐस्पिरिन की लोकप्रियता के बावजूद इसे यकृत के लिए आविषालु (हानिकारक) माना जाता है। इसके कारण कभी-कभी आमाशय की भित्ति से खून आना शुरू हो जाता है और यह एक आमाशयी प्रकोपक (irritant) है। इन कमियों के कारण दूसरे पीड़ाहारियों जैसे **नैप्रोक्सिन**, **इबूप्रोफेन** और **डाइक्लोफिनेक सोडियम** अथवा **डाइक्लोफिनेक पोटैशियम** आदि का विकल्प के रूप में उपयोग किया जाता है। कुछ स्वापकों (*narcotics*) (जो नींद और बेहोशी उत्पन्न करते हैं) जैसे मार्फीन और इसके व्युत्पन्नों कोडीन तथा हिरोइन को बहुत अधिक पीड़ा में पीड़ाहारियों के रूप में उपयोग किया जाता है।

$(CH_3)_2CH-CH_2-C_6H_4-CH(CH_3)COOH$

इबूप्रोफेन

डाइक्लोफिनेक सोडियम (CH_2COONa, Cl, NH, Cl)

H_3CO–(नैफ्थेलीन)–$CH(CH_3)COOH$

नैप्रोक्सिन

यहाँ इस बात पर बल देना उचित है कि आज भी दिल के दौरे को रोकने और एंजाइना की पीड़ा दूर करने के लिए ऐस्पिरिन को औषधि के रूप में वरीयता दी जाती है।

18.1.2 प्रशांतक (Tranquilisers)

प्रशांतक रासायनिक यौगिकों का वह वर्ग है जिनका उपयोग तनाव तथा छोटी व बड़ी मानसिक बीमारियों के उपचार में किया जाता है। अच्छे होने की भावना उत्पन्न करने के कारण इनका उपयोग तनाव तथा थकान से मुक्ति के लिए किया जाता है। ये नींद की गोलियों के आवश्यक घटक होते हैं। प्रशांतक मनोचिकित्सीय दवाइयों (psychotherapeutic drugs) का एक महत्त्वपूर्ण वर्ग है। इस वर्ग की कुछ आम दवाइयों के उदाहरण हैं – बार्बिट्यूरिक अम्ल के व्युत्पन्न जैसे वेरोनल (veronal), ऐमीटल (amytal), नेंबूटल (nembutal), ल्यूमिनल (luminal) और सेकोनल (seconal)। इन व्युत्पन्नों को **बार्बिट्यूरेट** (barbiturates) कहते हैं। बार्बिट्यूरेट निंद्राजनक (hypnotic) होते हैं अर्थात् इनके प्रयोग से नींद आती है। बार्बिट्यूरेटों के अतिरिक्त बहुसंख्या में अन्य अनिद्राजनक (nonhypnotic) प्रशांतक भी उपलब्ध हैं। इस वर्ग के कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिकों की चर्चा नीचे की गई है :

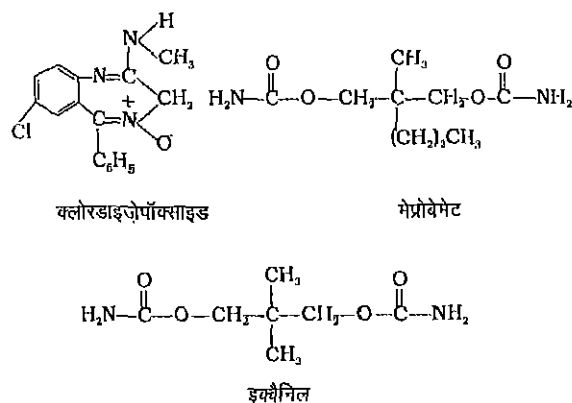
क्लोरडाइज़ेपॉक्साइड (chlordiazepoxide) और मेप्रोबेमेट (meprobamate) तनाव दूर करने के लिए उपयुक्त मंद प्रशांतक हैं। इक्वैनिल (equanil) का उपयोग अवसाद (depression) और अति तनाव (hypertension) के नियंत्रण में किया जाता है।

क्लोरडाइज़ेपॉक्साइड

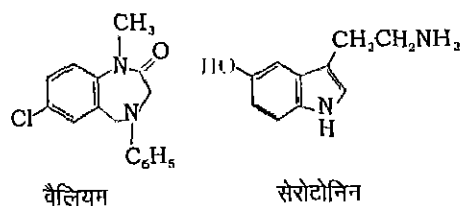
$H_2N-CO-O-CH_2-C(CH_3)((CH_2)_2CH_3)-CH_2-O-CO-NH_2$

मेप्रोबेमेट

$H_2N-CO-O-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-O-CO-NH_2$

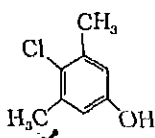
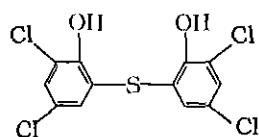
इक्वैनिल

प्रशांतकों के रूप में उपयोग किए जाने वाले कुछ अन्य पदार्थ इस प्रकार हैं।

वैलियम (Cl, CH_3, O, N, C_6H_5)

सेरोटोनिन (HO, $CH_2CH_2NH_2$, NH)

18.1.3 पूतिरोधी और रोगाणुनाशी

पूतिरोधी (antiseptic) वे रासायनिक पदार्थ हैं जो सूक्ष्मजीवों का या तो विनाश करते हैं या उनकी वृद्धि को रोकते हैं। पूतिरोधी सज़ीव ऊतकों पर प्रयोग किए जाते हैं। ये घावों, खरोंचों, अल्सरों और रोगग्रसित त्वचा की सतह पर उपयोग किए जा सकते हैं। हम सबने कभी न कभी

पूतिरोधी क्रीम जैसे फ़्यूरासिन (furacin), सोफ्रामाइसिन (soframycin) का **प्रयोग** अवश्य किया होगा। रोगाणुनाशी (disinfectant) भी सूक्ष्मजीवों का विनाश करते हैं परंतु वे सजीव ऊतकों के लिए सुरक्षित नहीं हैं। इन्हें निर्जीव वस्तुओं जैसे फ़र्श, नालियों और यंत्रों पर प्रयोग किया जाता है। सांद्रता के परिवर्तन द्वारा एक ही पदार्थ पूतिरोधी तथा रोगाणुनाशी के रूप में कार्य कर सकता है। अतः फ़ीनॉल का 0.2 प्रतिशत विलयन एक पूतिरोधी की तरह कार्य करता है जबकि इसका 1 प्रतिशत विलयन रोगाणुनाशी के रूप में प्रयोग होता है।

जल में 0.2 से 0.4 भाग प्रति दस लाख (ppm, parts per million) **क्लोरीन** की सांद्रता पेय जल के लिए रोगाणुनाशी का कार्य करती है। शर्बतों को जीवाणुरहित करने और उनके परिरक्षण के लिए कम सांद्रता में सल्फ़र डाइऑक्साइड का उपयोग किया जाता है। आमतौर पर प्रयोग में आने वाला **डेटॉल** (dettol) क्लोरोज़ाइलिनॉल (chloroxylenol) और टर्पीनिऑल (terpeneol) का मिश्रण होता है। **बाइथायोनल** (bithional) को साबुन में पूतिरोधी गुणधर्म प्रदान करने के लिए मिलाया जाता है। यह त्वचा पर उपस्थित जीवाणुओं द्वारा कार्बनिक पदार्थों के अपघटन से उत्पन्न दुर्गंध को दूर करता है।

क्लोरोज़ाइलिनॉल बाइथायोनल

आयोडीन एक प्रबल पूतिरोधी है। इसका उपयोग टिंक्चर आयोडीन के रूप में किया जाता है। टिंक्चर आयोडीन 2-3 प्रतिशत आयोडीन वाला ऐल्कोहॉल-जल विलयन होता है। **आयोडोफ़ार्म** का उपयोग घाव पर लगाने वाले पूतिरोधी पाउडर के रूप में किया जाता है। **बोरिक अम्ल** के तनु जलीय विलयन का उपयोग आँखों के लिए एक दुर्बल पूतिरोधी के रूप में किया जाता है। यह बच्चों के लिए प्रयोग किए जाने वाले पूतिरोधी टैल्कम (talcum) पाउडर का भी घटक होता है। **हाइड्रोजन परऑक्साइड** के अप्रकोपक (nonirritating) प्रबल पूतिरोधी के उपयोग से आप भली-भाँति परिचित हैं।

18.1.4 प्रतिसूक्ष्मजैविक (Antimicrobials)

विभिन्न सूक्ष्मजीवों जैसे जीवाणुओं, वाइरसों आदि द्वारा मनुष्यों और अन्य जीवों में रोग उत्पन्न होते हैं। सूक्ष्मजीवी अथवा रोगाणु अत्यंत छोटे जीव होते हैं जिन्हें केवल सूक्ष्मदर्शी की सहायता से देखा जा सकता है। कोई भी जीव जिसके कारण रोग उत्पन्न होता है, **रोगजनक** (pathogen) कहलाता है। शरीर में एक कुशल प्राकृतिक सुरक्षा क्रियाविधि होती रहती है जो हर समय संभाव्य रोगजनक रोगाणुओं से सुरक्षा करती है। अक्षत त्वचा रोगाणुओं से अप्रभावित रहती है। शरीर के कई स्रावों द्वारा या तो रोगाणु नष्ट हो जाते हैं या उनकी वृद्धि रुक जाती है। इसके उदाहरण हैं – लाइसोज़ाइम (lysozyme) (लिपिड को विभक्त करने वाला एंज़ाइम) जो कि आंसुओं में होता है, नासा-स्राव (nasal secretion) एवं लार, स्वेद एवं वसा ग्रंथि के स्रावों में वसा अम्ल और लैक्टिक अम्ल तथा आमाशय में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल। सुरक्षा क्रियाविधि में विच्छेद द्वारा रोगाणु ऊतकों में पहुँच जाते हैं और इसके कारण संक्रमण (infection) होता है। किसी जीव में सूक्ष्मजीवी के आक्रमण और संवर्धन (multiplication) के कारण रोग आरंभ होता है क्योंकि इससे कोशिका का सामान्य उपोपचय समाप्त हो जाता है। इसके अतिरिक्त, रोगाणुओं द्वारा उत्पन्न आविष (toxins) (आविषालु पदार्थ) भी जीव के ऊतकों अथवा अंगों को बुरी तरह प्रभावित कर सकते हैं। रोगाणुओं द्वारा जनित बीमारियों को निम्नलिखित तीन प्रकारों से नियंत्रित किया जा सकता है:

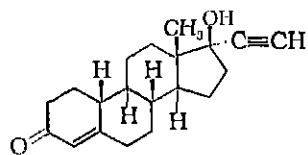
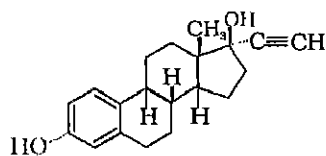
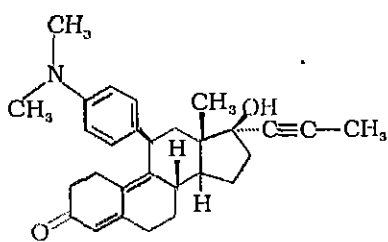
- ऐसी औषधि [जीवाणुनाशी (bactericidal)] के द्वारा जो शरीर में सूक्ष्मजीवी का नाश कर देती है।
- ऐसी औषधि [जीवाणु स्थापीय, (bacteriostatic)] के द्वारा जो सूक्ष्मजीवी की वृद्धि में रुकावट पैदा करती है या उसकी वृद्धि को रोकती है।
- शरीर में रोधक्षमता (immunity) (संक्रमण के प्रति प्रतिरोध) में वृद्धि द्वारा।

प्रतिसूक्ष्मजैविकों का एक वर्ग **प्रतिजैविक** (antibiotic) है। इनकी चर्चा विस्तार में उपखंड 18.1.7 में की गई है।

18.1.5 प्रतिजननक्षमता औषधियाँ (Antifertility Drugs)

अधिक जनसंख्या वाले देशों में जनसंख्या नियंत्रण का सर्वाधिक महत्त्व हो गया है। जनसंख्या नियंत्रण के लिए

सबसे आम और सर्वाधिक प्रयुक्त विधि मुख द्वारा लिए जाने वाले गर्भ-निरोधकों का उपयोग है। ये गर्भ-निरोधक प्राकृतिक उत्पादों के वर्ग जिसे स्टेरॉयड (steroid) कहा जाता है, से संबंधित हैं। इन यौगिकों का महत्त्व इस तथ्य से आंका जा सकता है कि स्टेरॉयड रसायन विज्ञान में शोध कार्य के लिए कई नोबेल पुरस्कार प्रदान किए गए हैं। प्रतिजननक्षमता कर्मकों की भाँति कार्य करने वाली गोलियों में स्टेरॉयड सक्रिय संघटक होते हैं। ये मादा आर्तव चक्र और अंडोत्सर्ग (ovulation) को नियंत्रित करते हैं। ऐसा अनुमान किया जाता है कि विश्व में 500 से 600 लाख स्त्रियाँ गोलियों का मुख्यतः गर्भ निरोधकों के रूप में प्रयोग करती हैं। जनन-नियंत्रण गोलियाँ *संश्लिष्ट एस्ट्रोजन* और *प्रोजेस्टरोन व्युत्पन्नों*, जो कि प्राकृतिक हार्मोनों से अधिक प्रभावशाली होते हैं, का मिश्रण होती हैं। आमतौर पर प्रयोग की जाने वाली कई गोलियों में *नॉरएथिनड्रोन* (norethindrone) और *एथाइनाइलएस्ट्राडाइऑल* (ethynylestradiol) का संयोजन होता है।

मिफ़प्रिस्टोन (mifepristone) एक संश्लिष्ट स्टेरॉयड है जो प्रोजेस्टरोन के प्रभावों में रुकावट उत्पन्न करता है। कई देशों में इसका उपयोग गर्भ-निरोधक के रूप में होता है।

नॉरएथिनड्रोन

एथाइनाइलएस्ट्राडाइऑल

मिफ़प्रिस्टोन

18.1.6 प्रतिहिस्टामिन (Antihistamines)

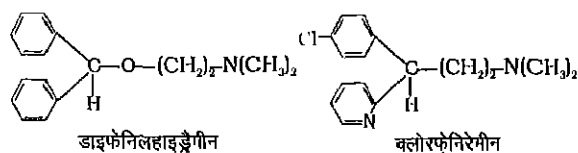
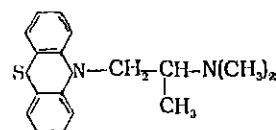
इन औषधियों को प्रति-ऐलर्जी (anti-allergic) औषधियाँ भी कहा जाता है और इन्हें ऐलर्जी के उपचार के लिए प्रयोग किया जाता है, उदाहरणस्वरूप त्वचा पर रैशस (rashes) के उपचार के लिए। क्योंकि ऐलर्जी अभिक्रियाएँ शरीर में हिस्टामिन के निर्मुक्त होने के कारण होती हैं, इसलिए इन औषधियों को प्रतिहिस्टामिन कहा जाता है। त्वचा पर रैशस के अतिरिक्त ये औषधियाँ नेत्रश्लेष्मला शोथ (conjunctivitis) (आँख के नेत्रश्लेष्मला का शोथ) और रहिनिटिस (rhinitis) (नासा श्लेष्मिका का शोथ) के लिए उपयोगी होती हैं। मौसम के कारण हुए रहिनिटिस और नेत्रश्लेष्मला शोथ में ये औषधियाँ छीकों, नाक-बहने, आँखों, नाक और गले में खराश से राहत दिलाती हैं। इस समूह की आम औषधियाँ डाइफ़ेनिलहाइड्रैमीन, क्लोरफ़ेनिरेमीन और प्रोमेथाज़ीन हैं।

C_6H_5–CH(C_6H_5)–O–$(CH_2)_2$–$N(CH_3)_2$

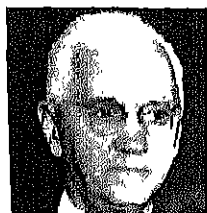
डाइफ़ेनिलहाइड्रैमीन

Cl–C_6H_4–CH(C_5H_4N)–$(CH_2)_2$–$N(CH_3)_2$

क्लोरफ़ेनिरेमीन

S, N–CH_2–CH(CH_3)–$N(CH_3)_2$

प्रोमेथाज़ीन

18.1.7 प्रतिजैविक (*Antibiotics*)

प्रतिजैविक, सूक्ष्मजीवों (जीवाणुओं, कवकों और फफूँदों) द्वारा उत्पन्न वे रासायनिक पदार्थ होते हैं जो दूसरे सूक्ष्मजीवों की वृद्धि रोकते हैं या उनका नाश भी कर सकते हैं। संश्लिष्ट विधियों की खोज़ के कारण इस परिभाषा का रूपांतरण किया गया है। अब प्रतिजैविक (पूर्ण अथवा आंशिक रूप से रासायनिक संश्लेषण द्वारा प्राप्त) उन पदार्थों को कहा जाता है जो कम सांद्रता में सूक्ष्मजीवों के उपापचयी प्रक्रमों में रुकावट उत्पन्न करके उनकी वृद्धि को रोकते हैं अथवा उनका नाश करते हैं। प्रतिजैविकी उपचार ठीक 'एक चोर को दूसरे चोर के विरुद्ध लगाने' के समान है। ऐसा इसलिए है क्योंकि प्रतिजैविक स्वयं भी सूक्ष्मजैविक वृद्धि के उत्पाद हैं। प्रथम प्रतिजैविक जिसका आविष्कार सन् 1929 में एलेक्ज़ेंडर फ्लेमिंग द्वारा पेनिसिलियम नोटेटम *(penicillium notatum)* फफूँद से किया गया, पेनिसिलिन (penicillin) था।

अलेक्ज़ेंडर फ्लेमिंग
(1881-1955)

अलेक्ज़ेंडर फ्लेमिंग ने सन् 1906 में सैंट मेरी मेडिकल स्कूल से चिकित्सा में स्नातक करने के बाद प्रोफेसर अलमार्थ राइट (Almorth Wright) के साथ जीवाणु विज्ञान में काम किया। उन्होंने प्राकृतिक शरीर स्रावों की खोज़ की जो हानिकारक रोगाणुओं को नष्ट कर सकते थे। फ्लेमिंग ने एक रासायनिक पदार्थ जिसे पेनिसिलिन कहते हैं, प्राप्त किया जो शरीर में कुछ रोगाणुओं का नाश कर सकता था। इस प्रकार, फ्लेमिंग ने एक आश्चर्यजनक प्राकृतिक औषधि के लिए मार्ग दिखाया। पेनिसिलिन की खोज़ के कारण सन् 1945 में उन्हें नोबेल पुरस्कार प्रदान किया गया।

प्रतिजैविकों को आगे जीवाणुनाशी अथवा जीवाणु स्थापीय के रूप में वर्गीकृत किया जा सकता है।

जीवाणुनाशी	जीवाणु स्थापीय
पेनिसिलिन (penicillin)	एरिथ्रोमाइसिन (erythromycin)
ऐमीनोग्लाइकोसाइड (aminoglycoside)	टेट्रासाइक्लीन (tetracycline)
ऑफ्लोक्सासिन (ofloxacin)	क्लोरैम्फेनिकॉल (chloramphenicol)

सूक्ष्मजीवियों का वह पूरा परास जिस पर कोई प्रतिजैविक आक्रमण करता है, उस प्रतिजैविक का स्पेक्ट्रम कहलाता है। विस्तृत स्पेक्ट्रम वाले प्रतिजैविक वे दवाइयाँ हैं जो विभिन्न प्रकार के हानिकारक सूक्ष्मजीवों के विरूद्ध प्रभावी होती हैं। इनके उदाहरण हैं – टेट्रासाइक्लीन, क्लोरैम्फेनिकॉल और शक्तिशाली प्रतिजैविकों का मिश्रण। पेनिसिलिन का स्पेक्ट्रम संकीर्ण होता है।

ऐम्पिसिलिन *(ampicillin)* और ऐमोक्सिसिलिन *(amoxycillin)* पेनिसिलिन के अर्द्ध-संश्लिष्ट रूपांतर हैं। पेनिसिलिन देने से पूर्व रोगी की संवेदनशीलता (ऐलर्जी) का परीक्षण अति आवश्यक है।

पेनिसिलिन के औदयोगिक उत्पादन में उच्च पैमाने पर किण्वन तकनीक का विकास सम्मिलित है। फ्लेमिंग द्वारा प्रयुक्त मौलिक सूक्ष्मजैविक प्रभेद (microbial strain) के द्वारा औदयोगिक स्तर पर कम लाब्धि मिलती है। एक दूसरे विकल्पी प्रभेद पेनिसिलिन क्राइसोजिनम *(penicillin chrysogenum)* और उसके उत्परिवर्ती (mutant) का प्रयोग पेनिसिलिन के व्यापारिक उत्पादन में किया जाता है।

भारत में पेनिसिलिन का औद्योगिक निर्माण हिंदुस्तान ऐंटीबायोटिक्स (पिम्परी), और इंडियन ड्रग्स एंड फ़ॉर्मास्यूटिकल्स लिमिटेड (ऋषिकेश), द्वारा होता है।

क्लोरैम्फेनिकॉल एक विस्तृत स्पेक्ट्रम वाला प्रतिजैविक (broad spectrum antibiotic) है जिसकी खोज़ सन् 1947 में हुई थी। यह जठरांत्र क्षेत्र में शीघ्र ही अवशोषित हो जाता है, अतः टाइफ़ाइड, पेचिश, तीव्र ज्वर, कई प्रकार के मूत्र संक्रमणों, गर्दन तोड़ बुखार (meningitis) और न्यूमोनिया (pneumonia) जैसी बीमारियों में मुख के द्वारा दिया जाता है। वेंकोमाइसिन *(vancomycin)* और ऑफ्लोक्सासिन *(ofloxacin)* अन्य महत्त्वपूर्ण विस्तृत स्पेक्ट्रम प्रतिजैविक हैं जो कि चिकित्सा में प्रयोग होते हैं। डीसिडैजिरिन *(dysidazirine)* प्रतिजैविक को कैंसर कोशिकाओं के कुछ प्रभेदों के प्रति आविषालु माना जाता है।

सल्फ़ा औषधियाँ (Sulpha Drugs)

सल्फ़ा औषधियाँ जैसे सल्फ़ैनिलामाइड, सल्फ़ाडाइजीन और सल्फ़ाग्वानिडीन सूक्ष्मजीवाणुओं के विरुद्ध कार्य करती हैं और इनका प्रयोग प्रतिजैविकों के विकल्प के रूप में किया जाता है।

पेनिसिलिन की सामान्य संरचना

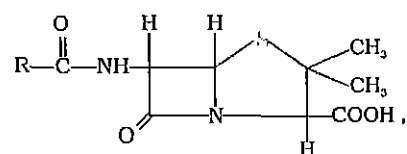
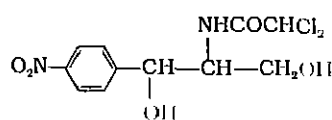
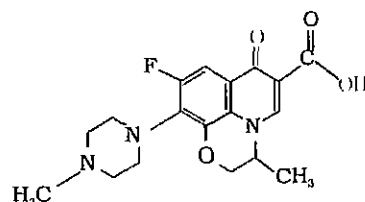
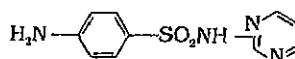
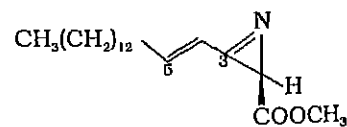
$O_2N-C_6H_4-CH(OH)-CH(NHCOCHCl_2)-CH_2OH$

क्लोरैम्फेनिकॉल

ऑफ्लोक्सासिन

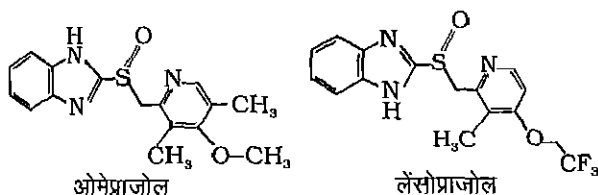
$H_2N-C_6H_4-SO_2NH-$ (pyrimidinyl)

सल्फ़ाडाइज़ीन

$CH_3(CH_2)_{12}-CH=CH-$ (azirine, $COOCH_3$)

डीसिडैजिरिन

18.1.8 प्रतिअम्ल (Antacids)

वे पदार्थ जो आमाशय में अम्ल के आधिक्य को समाप्त करते हैं और *pH* को उचित मान तक पहुँचा देते हैं, प्रतिअम्ल कहलाते हैं। पाचन से संबंधी सबसे आम बीमारियों में अम्ल जठरशोथ (acid gastritis) एक है। यह आमाशय रस में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के आधिक्य के कारण होता है। मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड, मैग्नीशियम कार्बोनेट, मैग्नीशियम ट्राइसिलिकेट, ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड जेल, सोडियम बाइकार्बोनेट और ऐलुमिनियम फ़ॉस्फ़ेट प्रतिअम्ल के रूप में प्रायः प्रयुक्त होते हैं। पिछले कुछ वर्षों में, ओमेप्राजोल (omeprazole) और लेंसोप्राजोल (lansoprazole) भी बाज़ार में प्रतिअम्लों के रूप में उपलब्ध हैं।

ओमेप्राजोल   लेंसोप्राजोल

18.2 रंजक (Dyes)

प्राचीन काल से ही मनुष्य ने प्राकृतिक स्रोतों से रंजकों के निष्कर्षण के विभिन्न तरीकों की खोज़ की है। भारत में वस्त्रों को रंगने के लिए प्राकृतिक रंजकों के उपयोग की समृद्ध परंपरा रही है। संभवतः सबसे प्राचीन रंजक नील (indigo, एक नीला रंजक) और ऐलिज़रिन (alizarin, एक लाल रंजक) थे। इनको पौधों द्वारा प्राप्त किया जाता था। नील (इंडिगो) का उत्पादन मुख्य रूप से भारत में होता था और विश्व के सभी भागों में इसका निर्यात किया जाता था। *रंजक वह रंगीन पदार्थ होता है जिसे विलयन अथवा परिक्षेपण (dispersion) के रूप में क्रियाधार (substrate) पर लगाने से वह रंगीन प्रतीत होता है।* अधिकतर क्रियाधार एक वस्त्र तंतु होता है परंतु यह कागज़, चमड़ा, बाल, फर, प्लास्टिक के पदार्थ, मोम प्रसाधन का आधार पदार्थ अथवा खाद्य-पदार्थ भी हो सकता है।

रंजकों का वर्गीकरण (Classification)

रंजकों को उनके संघटन अथवा अनुप्रयोग की विधि के आधार पर वर्गीकृत किया जाता है। अनुप्रयोग की विधि के आधार पर निर्भर करते हुए, एक विशेष वर्ग में कई प्रकार के रंजक आते हैं। यह वर्गीकरण इस प्रकार किया जा सकता है:

संघटन (Constitution) के आधार पर वर्गीकरण

यह वर्गीकरण रंजकों में उपस्थित अभिलाक्षणिक संरचनात्मक इकाइयों पर आधारित है (सारणी 18.1)।

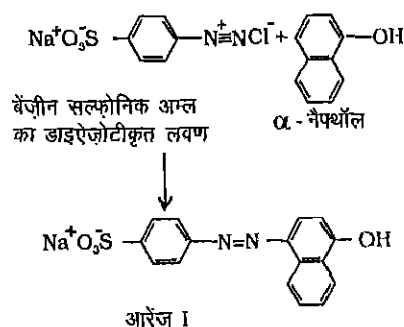
अनुप्रयोग (Application) के आधार पर वर्गीकरण

अनुप्रयोग की प्रक्रिया के आधार पर रंजकों को इस प्रकार वर्गीकृत किया जा सकता है :

(क) अम्ल रंजक (Acid dyes) (ख) क्षारीय रंजक (Basic dyes) (ग) स्वतः रंजक (Direct dyes) (घ) परिक्षिप्त रंजक (Disperse dyes) (च) तंतु अभिक्रियाशील रंजक (Fibre reactive dyes) (छ) अविलेय ऐज़ो रंजक (Insoluble azo dyes) (ज) वैट रंजक (Vat dyes) (झ) रंगबंधक रंजक (Mordant dyes)

(क) अम्ल रंजक: ये रंजक प्रायः सल्फ़ोनिक अम्लों के लवण होते हैं और इन्हें ऊन, रेशम, पॉलियूरिथेन रेशों और नाइलॉन पर प्रयोग किया जा सकता है। अन्य रंजकों की तुलना में अम्ल रंजकों की नाइलॉन के प्रति अधिक बंधुता होती है क्योंकि कैप्रोलैक्टैम रेशों में मुक्त ऐमीनों समूहों का अनुपात अधिक होता है। अम्ल रंजकों की सूत (cotton) के प्रति कोई बंधुता नहीं होती है। आरेंज I सर्वतोमुखी (versatile) अम्ल रंजक है। इसे डाइऐज़ोटीकृत बेंज़ीन सल्फ़ोनिक अम्ल के सोडियम लवण के α-नैफ्थॉल के साथ युग्मन द्वारा बनाया जाता है।

बेंज़ीन सल्फ़ोनिक अम्ल का डाइऐज़ोटीकृत लवण   α - नैफ्थॉल

आरेंज I

(ख) क्षारीय रंजक: क्षारीय रंजकों में ऐमीनों समूह होते हैं जो अम्ल के रूप में जल में विलेय लवण बनाते हैं। ये रंजक, तंतुओं में उपस्थित ऋणायनी स्थलों के साथ जुड़ जाते हैं। ऐसे रंजक प्रबलित नाइलॉन (reinforced nylon) और पॉलिएस्टरों को रंगने के लिए प्रयोग किए जाते हैं।

सारणी **18.1** : कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिकों का संघटन पर आधारित वर्गीकरण

रंजक का नाम	रंजक का वर्ग	संरचनात्मक सूत्र
ऐनिलीन पीला	ऐज़ो	$C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2$
मेथिल आरेंज	ऐज़ो	$Na^+\bar{O}_3S-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$
आरेंज I	ऐज़ो	$Na^+\bar{O}_3S-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6-OH$
कांगो रेड	ऐज़ो	NH_2, $-N=N-$, $N=N-$, NH_2, $SO_3^-Na^+$, $SO_3^-Na^+$
मार्शियस पीत	नाइट्रो	OH, NO_2, NO_2
फ़ीनॉल्फ़्थेलीन	थैलीन	O, C, O, C, OH, OH
मैजेंटा	ट्राइफ़ेनिल मेथैन	CH_3, H_2N-, C, $-NH_2$, $\overset{+}{N}H_2\bar{C}l$
नील (इंडिगो)	इंडिगॉयड	O, C, H, N, C=C, N, H, C, O
ऐलिज़रिन	ऐन्थ्राक्विनोन	O, OH, OH, O

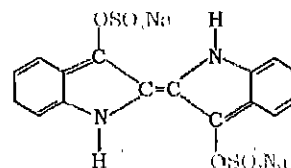
ऐनिलीन पीला और मैलेकाइट हरित (malachite green), रंजकों के इस वर्ग से संबंधित हैं।

(ग) स्वतः रंजक : ये रंजक जल में विलेय होते हैं। जैसा कि नाम से स्पष्ट है इन रंजकों को जलीय विलयन से सीधा तंतुओं पर प्रयोग किया जाता है और ये सूत, रेयॉन, ऊन, रेशम और नाइलॉन जैसे रेशों, जो जल के साथ हाइड्रोजन आबंध बना सकते हैं, के लिए व्यावहारिक रूप में उपयोगी होते हैं। मार्शियस पीत (martius yellow) और कांगो रेड (congo red), रंजकों के इस वर्ग के महत्त्वपूर्ण उदाहरण हैं।

(घ) परिक्षिप्त रंजक : ये रंजक निलंबन के सूक्ष्म कणों के रूप में कपड़े के अंदर विसरित हो जाते हैं। ऐसे रंजकों का उपयोग संश्लिष्ट रेशों, जैसे – पॉलिएस्टर, नाइलॉन और पॉलिऐक्रिलोनाइट्राइल को रंगने के लिए किया जाता है। अनेक **ऐन्थ्राक्विनोन** परिक्षिप्त रंजक संश्लिष्ट पॉलिऐमाइड रेशों पर प्रयोग के लिए उपयुक्त होते हैं।

(च) *तंतु अभिक्रियाशील रंजक* : ये रंजक अनुत्क्रमणीय रासायनिक अभिक्रिया द्वारा तंतु से जुड़ जाते हैं, जिससे रंजन की प्रक्रिया पक्की होती है और रंग लंबे समय तक रहता है। यहाँ आबंधन रंजक से अलग होने वाले समूह (leaving group) के रेशे (सूत, ऊन अथवा रेशम) के हाइड्रॉक्सी अथवा ऐमीनों समूह द्वारा प्रतिस्थापन के कारण होता है।

(छ) अविलेय ऐज़ो रंजक : ये रंजक तंतुओं के पृष्ठ पर अधिशोषित फ़ीनॉलों, नैफ्थॉलों, ऐरिलऐमीनों, ऐमीनोनैफ्थॉलों आदि के डाइऐज़ोनियम लवण के साथ युग्मन द्वारा प्राप्त किए जाते हैं। ऐज़ो रंजकों का महत्त्व इस तथ्य से प्रदर्शित होता है कि प्रयुक्त रंजकों में से 60 प्रतिशत से अधिक रंजक ऐज़ो रंजक होते हैं। इस प्रकार के रंजकों द्वारा सेलुलोस, रेशम, पॉलिएस्टर, नाइलॉन, पॉलिप्रोपाइलीन, पॉलियूरेथेन, पॉलिऐक्रिलोनाइट्राइल और चमड़े को रंगा जा सकता है। ऐज़ो रंजकों का उपयोग खाद्य पदार्थों, प्रसाधनों, औषधियों, जैव अभिरंजकों (biological stains) जैसे कि रासायनिक विश्लेषण में सूचक आदि के रूप में भी होता है। इन रंजकों के खाद्य पदार्थों में उपयोग पर अब रोक लगा दी गई है।

(ज) वैट रंजक: ये रंजक जल में अविलेय होते हैं और सीधे रंजन के लिए उपयोग नहीं किए जा सकते हैं। परंतु ल्यूको (leuco) रूप में अपचित होने पर वे क्षारक की उपस्थिति में जल में विलेय हो जाते हैं और सेलुलोस रेशों के लिए बंधुता ग्रहण कर लेते हैं। ल्यूको रूप का विलयन रंजन और छपाई के लिए प्रयोग किया जा सकता है। पुनः ऑक्सीकरण (प्रायः वायु की उपस्थिति में) द्वारा तंतु की संरचना के अंदर मूल अविलेय रंजन बन जाता है। इस वर्ग से संबंधित प्रमुख रंजक नील और इंडिगोसॉल हैं।

इंडिगोसॉल O

इंडिगोसॉल O जल में आसानी से घुलता है। इसकी सेलुलोस के लिए बंधुता होती है और यह रेशे पर तीव्र और मात्रात्मक ऑक्सीकरण द्वारा नील बना देता है। यह ऊन के लिए विशेष रूप से उपयोगी होता है।

(झ) रंगबंधक रंजक: इन रंजकों का उपयोग मुख्यतः धातु आयनों की उपस्थिति में ऊन को रंगने में किया जाता है। धातु आयन वस्त्र के तंतुओं के साथ बंधित हो जाते हैं और रंजक जो लिगैंड की तरह कार्य करता है, धातु आयन के साथ समन्वय (coordinate) करता है। समान रंजक अलग-अलग धातु आयनों की उपस्थिति में वस्त्रों पर अलग-अलग रंग देते हैं। Al^{3+}, Ba^{2+}, Cr^{3+}, Mg^{2+}, और Sr^{2+} आयनों की उपस्थिति में ऐलिज़रिन से कपड़ों पर क्रमशः गुलाब जैसा लाल, नीला, भूरा-लाल, जामुनी और लाल रंग प्राप्त होते हैं।

18.3 प्रसाधन (Cosmetics)

प्रसाधन शब्द की उत्पत्ति ग्रीक शब्द कॉस्मेटिकोस *(Kosmetikos)* से हुई है। इसका अर्थ सजाना, सुंदर बनाना अथवा त्वचा और बालों के रंग-रूप को निखारना है। भारत में प्राचीन समय से ही मेंहदी का प्रयोग हाथों और शरीर के अन्य अंगों को सजाने के लिए किया जाता रहा है। दैनिक जीवन में प्रयुक्त कुछ प्रसाधनों का वर्णन नीचे किया गया है।

18.3.1 क्रीम (Creams)

क्रीमों का उपयोग चेहरे के शृंगार के लिए किया जाता है। इन्हें अधिकतर क्लींसिंग (cleansing) क्रीम, कोल्ड (cold) क्रीम, वैनिशिंग (vanishing) क्रीम, सनबर्न (sunburn) क्रीम, ब्लीच (bleach) क्रीम (विरंजन क्रीम), आदि में वर्गीकृत किया जाता है।

क्लींसिंग क्रीमः यह चेहरे से शृंगार, सतह से मैल, लिपस्टिक और तेल आदि हटाने के लिए प्रयोग की जाती है।

कोल्ड क्रीमः यह त्वचा को स्नेहित (lubricate) करती है और रूखापन तथा छिलना रोकती है।

वैनीशिंग क्रीमः यह त्वचा को ठंडा तथा तैलीय रखती है।

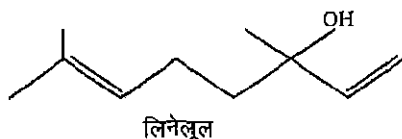
सनबर्न क्रीमः यह गर्मियों में त्वचा को सूर्य की गर्मी से झुलसने से बचाती है।

ब्लीच क्रीमः यह गहरे रंग की त्वचा पर विरंजन प्रभाव डालती है।

18.3.2 सुगंधियाँ (इत्र) (Perfumes)

इत्र वे पदार्थ हैं जो सुगंध देते हैं। सभी वे पदार्थ जो सुगंध देते हैं, इत्र नहीं होते हैं। एक अच्छे इत्र के लिए कई आवश्यकताएँ होती हैं। इत्रसाज़ के लिए लिनेलूल (linalool) और उसके एस्टर सुगंधियों के स्रोत होते हैं जो किसी अन्य पदार्थ द्वारा संभव नहीं है। लिनेलूल जो एक नारंगी फूल का तेल है, की भीनी मधुर सुगंध होती है।

OH

लिनेलूल

किसी इत्र में सामान्यतया तीन घटक होते हैं: माध्यम (vehicle), स्थिरीकारक (fixative) और गंध देने वाला पदार्थ।

माध्यम (Vehicle)

माध्यम को विलायक भी कहा जाता है। विलायक का कार्य गंध देने वाले पदार्थ को विलयन में रखना है। इत्र बनाने में एथानॉल और जल के मिश्रण का विलायक के रूप में बहुधा प्रयोग होता है।

स्थिरीकारक (Fixative)

स्थिरीकारक का कार्य इत्र के विभिन्न सुगंध देने वाले घटकों की वाष्पशीलता को उचित रूप से समंजित कर उनकी वाष्पन दर को एक समान करना है। चंदन का स्थिरीकारक के रूप में उपयोग होता है। बेंज़ॉइन, ग्लिसरिल डाइऐसीटेट और सिनैमिक ऐल्कोहॉल के एस्टर ऐसे अन्य पदार्थ हैं जिनका स्थिरीकारकों के रूप में प्रयोग होता है।

गंध देने वाले पदार्थ (Odourous Substances)

किसी इत्र को गंध देने के लिए प्राकृतिक और संश्लिष्ट दोनों प्रकार के पदार्थों का उपयोग किया जाता है। उदाहरण के लिए, लिनेलूल जैसे टर्पीनॉयड जो सगंध तेलों में उपस्थित होते हैं, गंध देने वाले प्राकृतिक यौगिक हैं जबकि ऐनिसैल्डिहाइड (पैरा-मेथॉक्सीबैंज़ैल्डिहाइड) गंध देने वाला एक संश्लिष्ट यौगिक है।

18.3.3 टैल्कम पाउडर (Talcum Powder)

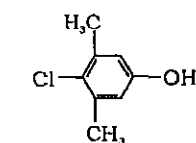
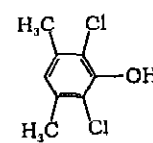
टैल्कम पाउडर त्वचा की जलन (skin irritation) कम करने के लिए उपयोग किया जाता है। टैल्कम पाउडरों (face powders) जिन्हें चेहरे पर लगाया जाता है, में टेल्क (talc) ($Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$) होता है। टैल्कम पाउडर के मुख्य घटक चाक, जिंक ऑक्साइड, जिंक स्टिऐरेट और उपयुक्त सुगंध होते हैं। प्रायः विशिष्ट संघटक जैसे पूतिरोधी और शीतलक भी मिलाए जाते हैं। टैल्क का कार्य पाउडर का आधार पदार्थ होना और त्वचा को चिकना बनाना है। चाक स्राव (पसीने) का अवशोषण करता है परंतु उसके द्वारा अवशोषण का आभास नहीं होता। जिंक ऑक्साइड बड़े छिद्रों और छोटे निशानों को छिपा देता है जबकि जिंक स्टिऐरेट पाउडर को त्वचा के साथ चिपकने (लगने) में सहायता करता है। बच्चों के लिए बनाए गए टैल्कम पाउडर में आसंजन के लिए जिंक स्टिऐरेट और पूतिरोधी के रूप में बोरिक अम्ल की काफ़ी मात्रा होती है। टैल्कम पाउडर का उपयोग ध्यानपूर्वक करना चाहिए ताकि बहुत महीन कण साँस के द्वारा शरीर के अंदर न जाएँ क्योंकि इनसे फेफड़ों में उत्तेजना (irritation) हो सकती है।

18.3.4 गंधहारक (Deodorants)

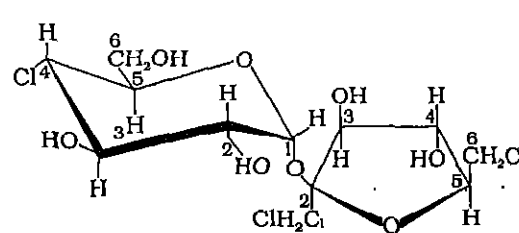
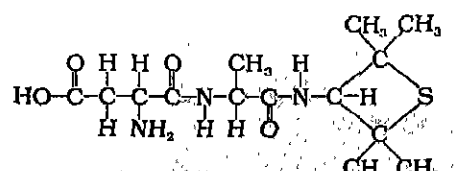
पाउडरों में आमतौर पर गंधहारक उपस्थित होते हैं। जैसा कि नाम से विदित है गंधहारकों का प्रयोग मुख्यतः शरीर की गंध को छुपाने के लिए किया जाता है। पसीना आने के बाद जीवाणुओं की क्रिया द्वारा शरीर में गंध उत्पन्न होती है। अतः एक गंधहारक में प्रतिजीवाणुक गुणधर्म होने चाहिए। ऐसा पाया गया है कि ऐलूमिनियम लवणों के अति उत्तम प्रतिजीवाणुक गुणधर्म होते हैं। ऐलूमिनियम लवणों के अतिरिक्त गंधहारकों में ZnO, ZnO_2 और $(C_{17}H_{35}COO)_2Zn$ भी मिलाए जाते हैं क्योंकि वे कषाय (astringent) और पूतिरोधी होते हैं। फ़ीनॉलिक प्रतिजीवाणुक जो कि प्रभावशाली शरीर गंधहारकों के रूप में उभरे हैं, पैराक्लोरो-मेटा-ज़ाइलीनॉल और डाइक्लोरो-मेटाज़ाइलीनॉल होते हैं जिनके सूत्र नीचे दिए गए हैं :

H_3C, Cl, OH, CH_3

पैरा-क्लोरोमेटाज़ाइलीनॉल

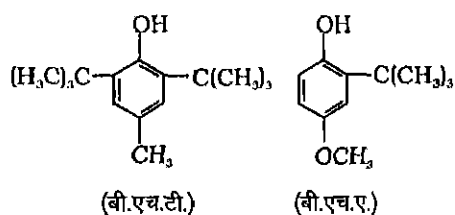
H_3C, Cl, OH, H_3C, Cl

डाइक्लोरोमेटाज़ाइलीनॉल

18.4 भोजन में रसायन (Chemicals in Food)

भोज्य पदार्थों के परिरक्षण और उनके आकर्षण को बढ़ाने के लिए उनमें कई रसायन मिलाए जाते हैं। इनमें सुरुचिक (flavourings), मधुरक (sweeteners), रंजक (dyes), प्रतिऑक्सीकारक (antioxidants), प्रबलीकारक (fortifiers), पायसीकारक (emulsifiers) और प्रतिफेनक (antifoaming agent) सम्मिलित हैं। परिरक्षकों, प्रबलकों, प्रतिऑक्सीकारकों और कृत्रिम मधुरकों के अतिरिक्त ऊपर दिए गए सभी वर्गों के यौगिक या तो संसाधन को आसान बनाने के लिए अथवा भोज्य पदार्थों को आकर्षक बनाने के लिए मिलाए जाते हैं, सही अर्थों में इनका कोई पोषक मान नहीं होता है।

18.4.1 प्रतिऑक्सीकारक (Antioxidants)

प्रतिऑक्सीकारक महत्त्वपूर्ण और आवश्यक खाद्य योज्य (food additives) हैं। ये यौगिक खाद्य पदार्थों पर ऑक्सीजन की क्रिया की गति को धीमा कर देते हैं और उनके परिरक्षण में सहायता करते हैं। ये उत्सर्ग (sacrificial) पदार्थ कहलाते हैं अर्थात् ये जिन पदार्थों का परिरक्षण करते हैं, उनकी अपेक्षा ऑक्सीजन के प्रति अधिक अभिक्रियाशील होते हैं। ये उम्र के प्रभाव की प्रक्रिया (aging process) में मुक्त मूलकों की क्रिया की दर को कम करते हैं। ब्यूटिलित हाइड्रॉक्सी टॉलूईन [बी.एच.टी. (BHT)] और ब्यूटिलित हाइड्रॉक्सी ऐनिसॉल [बी.एच.ए. (BHA)] दो सबसे सुपरिचित प्रयुक्त प्रतिऑक्सीकारक हैं। BHA को मक्खन में मिलाने पर उसका संचयन काल (storage life) महीनों से बढ़कर वर्षों में हो जाता है। इन दोनों की संरचनाएँ नीचे दी गई हैं।

OH, $(H_3C)_3C$, $C(CH_3)_3$, CH_3 (बी.एच.टी.)

OH, $C(CH_3)_3$, OCH_3 (बी.एच.ए.)

कभी-कभी BHT और BHA को सिट्रिक अम्ल अथवा ऐस्कॉर्बिक अम्ल के साथ (संयोजन में) प्रयोग किया जाता है ताकि अधिक सक्रिय संकर्मी प्रभाव (synergistic effects) उत्पन्न हों। सल्फर डाइऑक्साइड तथा सल्फाइट, शराब और बियर, शर्कराओं, शर्बतों और कटे हुए या सूखे फलों और सब्जियों के लिए प्रतिऑक्सीकारकों के रूप में उपयोगी होते हैं।

कृत्रिम मधुरक	संरचनात्मक सूत्र	इक्षु-शर्करा की तुलना में माधुर्य मान
ऐस्पार्टेम	HO–C(=O)–CH(H)–C(H)(NH₂)–C(=O)–NH–C(H)(CH₂–C₆H₅)–C(=O)–O–CH_3 (ऐस्पार्टिक अम्ल से; फेनिलऐलानिन मेथिल एस्टर से)	160
सुक्रालोस	[संरचना: Cl, CH_2OH, HO, H, OH, CH_2Cl, ClH_2C]	650
ऐलिटेम	HO–C(=O)–C(H)(H)–C(H)(NH₂)–C(=O)–N(H)–C(CH_3)(H)–C(=O)–N(H)–C(H)[C(CH_3)₂–S–C(CH_3)₂]	2000

18.4.2 कृत्रिम मधुरक (Artificial Sweeteners)

कृत्रिम मधुरक एक अन्य प्रकार के खाद्य योजक हैं। सर्वप्रथम लोकप्रिय होने वाला कृत्रिम मधुरक सैकरीन था। यह जल-विलेय सोडियम अथवा कैल्सियम लवणों के रूप में बाज़ार में उपलब्ध था। सैकरीन इक्षु-शर्करा (cane sugar) से लगभग 300 गुणा अधिक मीठी होती है और लगभग न के बराबर आविषालु होती है। यह अनगिनत मधुमेह रोगियों के लिए जीवनरक्षक प्रमाणित हुई है और उन व्यक्तियों के लिए भी अत्यधिक महत्त्वपूर्ण है जिन्हें बहुत कम कैलोरी की आवश्यकता होती है।

सैकरीन के अतिरिक्त कुछ अन्य सामान्य तथा उपलब्ध कृत्रिम मधुरकों का वर्णन यहाँ किया गया है।

ऐस्पार्टेम खाना बनाने के ताप पर अस्थायी होता है, अतः चीनी के विकल्प के रूप में इसका उपयोग केवल ठंडे खाद्य पदार्थों और पेय-पदार्थों तक सीमित है। खाना पकाने के दौरान ऐलिटेम, ऐस्पार्टेम से अधिक स्थायी होता है। ऐलिटेम और उसके जैसे अधिक प्रबल मधुरकों के साथ एक संभावित समस्या यह है कि इनके प्रयोग करने पर भोजन की मिठास को नियंत्रित करना कठिन होता है। ऐसा माना जा रहा है कि सुक्रालोस एक सफल औद्योगिक मधुरक हो सकता है।

18.4.3 परिरक्षक (Preservatives)

फसल की कटाई के समय अनेक खाद्य पदार्थों की परिपक्कवता तथा पौष्टिकता चरम बिंदु पर होती है। प्रायः खाद्य पदार्थ तब सर्वाधिक रुचिकर होते हैं जब वे कारखाने में उत्पादन के तुरंत पश्चात् उपलब्ध हों। परंतु भंडारण और वितरण के दौरान उनकी महक, रंग, संरचना और भूख जगाने वाले गुणों में अवांछनीय परिवर्तन हो जाते हैं। इन परिवर्तनों को कुछ समय के लिए रोकने के लिए खाद्य उत्पादक (food producers) विभिन्न परिरक्षकों (preservatives) का उपयोग करते हैं। परिरक्षक खाद्य पदार्थों को सूक्ष्मजीवियों की वृद्धि द्वारा खराब होने से बचाते हैं। सोडियम बेंजोऐट, (C_6H_5COONa) आमतौर पर प्रयुक्त होने वाला परिरक्षक है। उपापचय के द्वारा यह हिपूरिक अम्ल ($C_6H_5CONHCH_2COOH$) में परिवर्तित हो जाता है जो अंत में मूत्र द्वारा उत्सर्जित हो जाता है। प्रोपिओनिक अम्ल और सॉर्बिक अम्ल के लवणों का भी परिरक्षकों के रूप में उपयोग किया जाता है।

18.4.4 खाद्य रंग (Edible Colours)

खाद्य पदार्थों में प्रयोग होने वाले खाद्य रंग आवश्यक रूप से रंजक होते हैं। खाद्य रंजकों का विस्तृत उपयोग होता है। उन्हें माँस से लेकर फलों तक सभी खाद्य पदार्थों को रंग देने के लिए उपयोग किया जाता है। उदाहरण के लिए, संतरों के छिलकों को रंग दिया जाता है ताकि संतरों का रंग ज्यों का त्यों बना रहे। रंग फलों के रस का एक मुख्य संघटक है। रंजकों के कारण होने वाली हानियों के बारे में बहुत अधिक विवाद है। यह विवाद और अधिक सार्थक इसलिए हो जाता है क्योंकि खाद्य रंजक खाद्य पदार्थों के पोषक मान को नहीं बढ़ाते हैं। ऐज़ो रंजकों के उपयोग ने उत्सुकता काफ़ी अधिक इसलिए बढ़ा दी है क्योंकि इनमें से कुछ, छोटे बच्चों और दमे के रोगियों के लिए हानिकारक हैं। टेट्राज़ीन, जिसका रंजक के रूप में विस्तृत रूप से प्रयोग होता है, के बारे में कुछ ऐसा ही संदेह है। किंतु प्राकृतिक रंजक जैसे कैरोटीन (carotene) सुरक्षित खाद्य रंजक हैं। उपभोक्ताओं के हित को ध्यान में रखते हुए भारत सरकार ने "खाद्य पदार्थों में मिलावट रोकने का अधिनियम" (Prevention of Food Adulteration Act) (PFA) बनाया है।

18.5 फीरोमोन-सैक्स आकर्षी (Pheromones-Sex Attractants)

रासायनिक कीटनाशियों की सबसे मुख्य कमी उनमें विशिष्टता का न होना है। कीटनाशकों की अविशिष्टता के कारण उपयोगी कीटों जैसे शहद की मक्खियों, जो परागण में सहायता करती हैं, का भी नाश हो सकता है। हम कीट नियंत्रण को जितना अधिक विशिष्ट बना सकेंगे, वातावरण उतना ही उनसे कम प्रभावित होगा। पहले ऐसा लगता था कि रासायनिक नियंत्रण रसायन विज्ञान के दायरे से बाहर है परंतु कुछ ऐसे विकास हुए हैं जिनके द्वारा कुछ कीटों की जनसंख्या को प्रभावी रूप से और विशिष्टता पूर्वक, ऐसे पदार्थों के उपयोग द्वारा जिन्हें फीरोमोन (pheromone) कहा जाता है, पूर्णतः नियंत्रित किया जा सकता है।

फीरोमोन के द्वारा रासायनिक संचार होता है। फीरोमोन कई प्रकार के होते हैं, जैसे – सैक्स, पथ और सुरक्षा फीरोमोन। फीरोमोन का सबसे महत्त्वपूर्ण कार्य सैक्स-आकर्षी के रूप में है। सैक्स फीरोमोन से शहद की मक्खियों को यह पता चलता है कि किन फूलों का परागण करना है। सैक्स फीरोमोन आश्चर्यजनक रूप से प्रबल होते हैं। प्रतिक्रिया के प्रदर्शन के लिए केवल कुछ सैकड़ों अणु ही

आवश्यक होते हैं। इस मोहक पैरामीटर के अतिरिक्त ऐसा भी दावा किया जाता है कि कुछ स्पीशीज के नर, फीरोमोन द्वारा दो मील दूर से भी आकर्षित हो जाते हैं। (सैक्स आकर्षी साधारणतया मादा द्वारा उत्सर्जित होते हैं परंतु कुछ नर कीट भी इन्हें उत्सर्जित करते हैं।) किसी कीट पीड़क (insect pest) के लिए ट्रैप (trap) बिछाकर उसमें सैक्स-आकर्षी की कुछ मात्रा द्वारा उसके आस-पास सभी नरों को इकट्ठा कर लिया जाता है। इसके बाद उनको या तो समाप्त किया जा सकता है अथवा बंध्य (sterilise) कर दिया जाता है। इससे जनन चक्र रुक जाता है क्योंकि मैथुन नहीं हो सकता है। इस प्रकार पीड़कों का नियंत्रण हो जाता है। इस विधि के लाभ शीघ्र ही स्पष्ट हो जाते हैं। यह बहुत विशिष्ट होती है (केवल कुछ परिस्थितियों को छोड़कर), क्योंकि प्रत्येक कीट का एक विशिष्ट आकर्षी होता है। इस विधि में किसी प्रकार का छिड़काव नहीं किया जाता है, अतः कोई भी पीड़कनाशी अपशिष्ट नहीं बचते हैं। इसके अतिरिक्त, आकर्षी की सांद्रता इतनी कम होती है कि दूसरे स्पीशीज़ पर अप्रत्यक्ष रूप से भी कोई प्रभाव नहीं पड़ता। उदाहरण के लिए, जिप्सी मॉथ आकर्षी (gypsy moth attractants) जिसकी एक समय अमरीका में बहुत मांग थी, के केवल 1×10^{-9} g द्वारा मॉथ नर को ट्रैप कर लुभाया जा सकता है। जिप्सी मॉथ एक अतिभक्षक है और यदि इसको नियंत्रित न किया जाए तो यह पेड़ों को पूरी तरह निरावरित कर देता है। कुछ फीरोमोनों के नाम और संरचनाएँ नीचे दी गईं हैं।

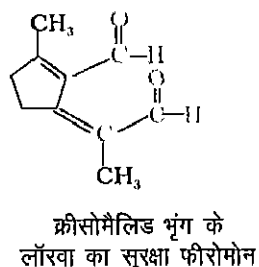
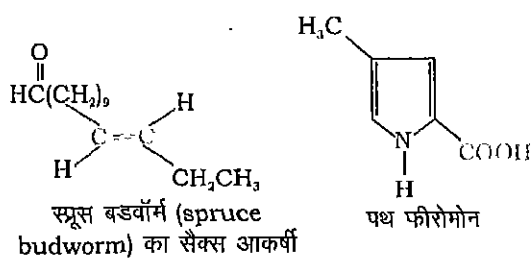
O=HC(CH₂)₉–CH=CH–CH₂CH₃

स्प्रूस बडवॉर्म (spruce budworm) का सैक्स आकर्षी

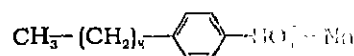
H₃C, N–H, COOH

पथ फीरोमोन

CH₃, C(=O)–H, C(=O)–H, CH₃

क्रीसोमैलिड भृंग के लॉरवा का सुरक्षा फीरोमोन

18.6 अपमार्जक (Detergents)

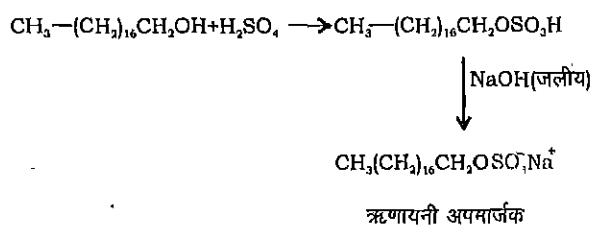
जल की घोलने की अधिक शक्ति के कारण प्राकृतिक जल में घुले हुए पदार्थ, विशेषकर आयनिक पदार्थ पाए जाते हैं। कठोर जल में, कुछ धातु आयन जैसे Ca^{2+} और Mg^{2+} उपस्थित होते हैं। ये आयन साबुन के साथ जो कि स्टिऐरिक और उसके जैसे कार्बनिक अम्लों के सोडियम लवण होते हैं, अभिक्रिया द्वारा कैल्सियम और मैग्नीशियम लवणों का दही जैसा अवक्षेप देते हैं। यह अवक्षेप कपड़ों से चिपक जाता है और साबुन की कपड़ों से तेल और ग्रीस हटाने की शक्ति को कम कर देता है। संश्लिष्ट अपमार्जक, साबुन में उपस्थित वसा-अम्लों के लवणों से बहुत मिलते-जुलते होते हैं। उनमें भिन्नता केवल इस बात की होती है कि उनका औद्योगिक निर्माण रसायनतः पशुओं की चर्बी के स्थान पर दूसरे पदार्थों द्वारा किया जाता है। अपमार्जकों के उदाहरणों में लवण जिन्हें सोडियम ऐल्किलबेंज़ीनसल्फ़ोनेट कहा जाता है, आते हैं जिनकी निम्नलिखित सामान्य संरचना होती है।

$$CH_3-(CH_2)_n-C_6H_4-SO_3^-Na^+$$

सोडियम ऐल्किलबेंज़ीनसल्फ़ोनेट

प्राकृतिक साबुनों की अपेक्षा अपमार्जकों का यह लाभ है कि वे कठोर जल में भी कार्य करते हैं। संश्लिष्ट अपमार्जकों के ऋणायन, Ca^{2+} अथवा Mg^{2+} आयनों की उपस्थिति में अवक्षेप नहीं बनाते हैं, अतः शोधन क्रिया कठोर जल द्वारा प्रभावित नहीं होती है। साबुन की तरह संश्लिष्ट अपमार्जक संगुणित कोलॉइड भी बनाते हैं (एकक 7) जिनमें जलविरागी सिरे जल सम्मुख मिसेल के अंदर की ओर तथा जलरागी सिरे बाहर की ओर निर्दिष्ट होते हैं।

अपमार्जकों के प्रकार

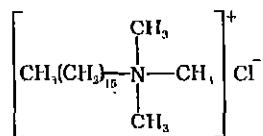
अपमार्जकों को मुख्यतः तीन वर्गों में बाँटा जा सकता है, जिनके नाम हैं– ऋणायनी, धनायनी और अनायनिक। कुछ संश्लिष्ट अपमार्जकों के औद्योगिक निर्माण में लंबी शृंखला वाले ऐल्कोहॉलों का उपयोग किया जाता है। इन लंबी शृंखला वाले ऐल्कोहॉलों की सांद्र सल्फ़्यूरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया द्वारा उच्च आण्विक द्रव्यमान वाले ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फ़ेट बनते हैं और अंत में क्षार द्वारा ऐल्किल सल्फ़ेट के उदासीनीकरण से लवण प्राप्त होते हैं।

$$CH_3-(CH_2)_{16}CH_2OH + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3-(CH_2)_{16}CH_2OSO_3H \xrightarrow{NaOH(जलीय)} CH_3(CH_2)_{16}CH_2OSO_3^-Na^+$$

ऋणायनी अपमार्जक

ऊपर दिए गए प्रकार का अपमार्जक ऋणायनी अपमार्जक होता है और उसे यह नाम इसलिए दिया जाता है क्योंकि अणु का एक बड़ा भाग ऋणायन होता है। घरेलू अपमार्जकों में **ऐल्किलबेंज़ीनसल्फ़ोनेट** सबसे अधिक उपयोग होने वाला एकमात्र ऋणायनी अपमार्जक है।

ऋणायनी अपमार्जक बहुत कम अम्लता वाले विलयनों में भी प्रभावी होते हैं जिससे ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फ़ेट बनता है जो कि घुलनशील होता है जबकि अम्लीय विलयनों में साबुन अभिक्रिया द्वारा अविलेय वसा अम्ल बनाते हैं।

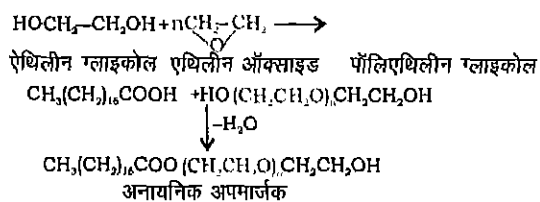
एक दूसरे प्रकार के अपमार्जक धनायनी अपमार्जक हैं। इनमें से अधिकांश चतुष्क ऐमीनों के ऐसीटेट अथवा क्लोराइड होते हैं। ऋणायनी अपमार्जकों की तुलना में महंगे होने के कारण इनका सीमित उपयोग होता है। परंतु इन अपमार्जकों के रोगाणुनाशी गुणधर्म होने के कारण इनका रोगाणुनाशियों के रूप में अत्यधिक उपयोग होता है। सेटिलट्राइमेथिल-अमोनियम क्लोराइड इसका एक उदाहरण है।

$$\left[CH_3(CH_2)_{15}-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{N}}-CH_3 \right]^+ Cl^-$$

धनायनी अपमार्जक

कुछ अपमार्जक अनायनिक होते हैं जैसे कि पॉलिएथिलीन ग्लाइकॉल और स्टिऐरिक अम्ल की अभिक्रिया द्वारा प्राप्त उच्च आण्विक द्रव्यमान वाला एस्टर।

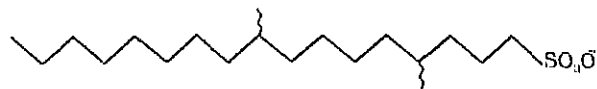
$$HOCH_2-CH_2OH + nCH_2-CH_2(O) \longrightarrow$$

ऐथिलीन ग्लाइकोल एथिलीन ऑक्साइड पॉलिएथिलीन ग्लाइकोल

$$CH_3(CH_2)_{16}COOH + HO(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3(CH_2)_{16}COO(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$$

अनायनिक अपमार्जक

बर्तन धोने के कुछ द्रव अपमार्जक अनायनिक प्रकार के होते हैं।

कुछ समय पहले अनेक अपमार्जक नदियों और जलमार्गों में प्रदूषण करने के कारण चिंता का विषय रहे हैं। अपमार्जकों के औद्योगिक निर्माण में उपयोगी आरंभिक बहुलकों में हाइड्रोकार्बन सिरे में अत्यधिक शाखन होता था, जैसा कि नीचे दिखाया गया है। इसके कारण प्रदूषण होता था।

$$SO_3^-$$

अपमार्जक अणु जिसमें शाखित हाइड्रोकार्बन सिरे होते हैं जिसके कारण प्रदूषण होता है।

हाइड्रोकार्बन पार्श्व शृंखला जीवाणुओं को आक्रमण क ने तथा शृंखला के विभाजन से रोकती है। इसके परिणामस्वरूप अपमार्जक अुणओं का निम्नीकरण धीमा हो जाता है और उनकी संख्या बढ़ती जाती है। आजकल शाखन की मात्रा न्यूनतम रखी जा सकती है। अशाखित शृंखलाओं पर जीवाणुओं द्वारा आक्रमण अधिक आसानी से हो सकता है, अतः अपमार्जकों का जैव-निम्नीकरण सुगमता से हो जाता है तथा प्रदूषण की रोकथाम होती है।

18.7 नए उच्च निष्पादन पदार्थ (New High Performance Materials)

18.7.1 कार्बन रेशे (Carbon Fibres)

कार्बन रेशे एक नए प्रकार के उच्च निष्पादन पदार्थ हैं जिन्होंने विश्व-भर का ध्यान अपनी ओर आकर्षित किया है और भविष्य में भी इनसे अत्यधिक आशाएँ हैं। ऐसा इस तथ्य के कारण है कि ये रेशे इस्पात से प्रबल, टाइटेनियम से दृढ़ और ऐलुमिनियम से हल्के होते हैं। कार्बन रेशों के इन्हीं गुणों के कारण उन्हें आजकल उपलब्ध नए पदार्थों की श्रेणी में सबसे ऊपर रखा गया है। कार्बन रेशों को विभिन्न प्रकार के आरंभिक पदार्थों अथवा पूर्ववर्तियों जैसे विस्कोस रेयॉन, पॉलिऐक्रिलोनाइट्राइल, पिच, रेज़िनों, गैसों जैसे मेथैन और बेंज़ीन द्वारा विभिन्न विधियों से बनाया जा सकता है। उनके गुणधर्म प्रयुक्त उत्पादन तकनीक द्वारा प्रबल रूप से प्रभावित होते हैं।

कार्बन रेशे जिन्हें हल्के भार वाले साँचे (matrix), जो सामान्यतया इपॉक्सी रेजिन, पालिएस्टर रेजिन अथवा पॉलिऐमाइड होता है, में प्रबलित (*reinforce*) किया गया हो, कार्बन रेशे प्रबलित प्लास्टिक [(*Carbon Fibre Reinforced Plastics (CFRP)*] कहलाते हैं। जब कार्बन रेशों को कार्बन सांचे में प्रबलित किया जाता है, तो उन्हें

कार्बन रेशे प्रबलित कार्बन [(*Carbon Fibre Reinforced Carbon (CFRC)*] कहते हैं जिसे आमतौर पर कार्बन-कार्बन मिश्र (*Carbon-Carbon composites*) के रूप में जाना जाता है।

कार्बन रेशों के अभिलक्षणों के आधार पर, कार्बन रेशे प्रबलित-प्लास्टिक (CFRP) और कार्बन रेशे प्रबलित कार्बन (CFRC) के अनुप्रयोगों को तीन वर्गों में बाँटा जा सकता है :

1. उच्च तकनीकी क्षेत्र जिसमें वायु आकाश (aerospace), सैन्य और नाभिकीय क्षेत्र सम्मिलित हैं।
2. सामान्य इंजीनियरी क्षेत्र जिसमें खेल, परिवहन और रासायनिक क्षेत्र सम्मिलित हैं, और
3. जैव चिकित्सा क्षेत्र

वायु आकाश क्षेत्र में, मिश्रों का उपयोग वायुयान के पंख, पुच्छ भाग, हेलीकॉप्टर घूर्णक ब्लेड और पंख अपहारकों (wing spoilers) के लिए किया जाता है। वायु-पोतों के फर्श डेकिंग (floor decking) भी कार्बन रेशे प्रबलित मिश्रों से बनाई जाती है। हेलीकॉप्टरों में अनुप्रयोग के लिए रुचि अभी भी बनी हुई है और ऐसा विश्वास किया जाता है कि सबसे पहला संपूर्ण मिश्र वायुयान हेलीकॉप्टर होगा। CFRP से बने हेलीकॉप्टर घूर्णक ब्लेडों का न केवल उच्च निष्पादन होता है बल्कि वे धातु के ब्लेडों से कम महंगे भी होते हैं।

कार्बन रेशे-प्रबलित कार्बन, जिन्हें आमतौर पर कार्बन-कार्बन मिश्र के रूप में भी जाना जाता है, के रूप में कार्बन रेशों के अंतरिक्ष में आकर्षक अनुप्रयोग किए जा रहे हैं। कार्बन-कार्बन मिश्रों का एक असाधारण अनुप्रयोग भारी और तेज़ चलने वाले वायुयानों के ब्रेक में होता है। कार्बन-कार्बन ब्रेक स्टील के ब्रेक की तुलना में पांच गुणा बेहतर काम करते हैं।

नाभिकीय संलयन रिएक्टर की दीवार के पदार्थ, गियर, ब्रेक पैड, बेयरिंग (bearing), पंखों के ब्लेड, स्वचालित वाहनों के भाग और घर्षण से संबंधित अन्य उत्पादों में, कार्बन रेशों की उच्च ऊष्मा चालकता के कारण वे ऊष्मा क्षय को बढ़ाते हैं। साथ ही निम्न तापीय प्रसार गुणांक के कारण इनके द्वारा शून्य अथवा बहुत कम समतलीय तापीय प्रसार वाली संरचनाओं को बनाना संभव है।

खेल के सामान के क्षेत्र में भी CFRP के रूप में कार्बन रेशों के अनेक उपयोग हैं। अपनी अत्यधिक श्रेष्ठ विशिष्ट प्रबलता और दृढ़ता के कारण तथा साथ ही अच्छे श्रांति प्रतिरोध के कारण इनका मछली पकड़ने की छड़ों (fishing rods), स्की पोल (sky poles), टेनिस और बैडमिंटन के रेकैट, रेस की साइकिलों के फ्रेम और रेस की कारों आदि को बनाने में बहुमुखी पदार्थ के रूप में उपयोग होता है।

जैव-चिकित्सा क्षेत्र में भी कार्बन रेशों के आश्चर्यजनक अनुप्रयोग हैं, जैसे – हड्डी की प्लेटों के घटकों, कूल्हे के जोड़, स्नायुओं और कृत्रिम हृदय प्रतिरोपण के लिए तथा द्रवचालित मोटरों में। अत्यंत प्रतिकूल वातावरण में सक्रियित कार्बन रेशों का वस्त्रों के रूप में उपयोग किया जाता है। कार्बन रेशों के उपयोग के मुख्य लाभ यह है कि उन्हें किसी भी रूप में बुना जा सकता है और 3000 m^2g^{-1} का उच्च पृष्ठ क्षेत्रफल प्राप्त किया जाता है।

कार्बन रेशों का भारत में मुख्यतः उपयोग सुरक्षा के क्षेत्र में DRDO, हैदराबाद द्वारा प्रक्षेपास्त्रों (जैसे अग्नि) के नासा-अग्र (nose tips) और शीर्ष शील्ड (head shield) के रूप में होता है तथा अंतरिक्ष क्षेत्र में ISRO और अन्य अंतरिक्ष संगठनों द्वारा रॉकेटों और प्रक्षेपास्त्रों के घटक भाग और नॉजल (nozzle) बनाने में होता है।

18.7.2 सिरेमिक (Ceramics)

सिरेमिक पद ग्रीक शब्द 'केरामिकोस' (keramikos) से आया है जिसका अर्थ है– जला हुआ पदार्थ, जिससे यह इंगित होता है कि इन पदार्थों में वांछनीय गुणधर्म सामान्यतया उच्च तापीय ऊष्मा उपचार, जिसे पकाना [जलावन (firing)] कहते हैं, द्वारा प्राप्त किए जाते हैं। गत समय में, इस वर्ग के सर्वाधिक महत्त्वपूर्ण पदार्थ परंपरागत सिरेमिक थे जिन्हें मृत्तिका (clay) काओलोनाइट (kaolonite) जो एक सिलिकेट होता है, से बनाया जाता था। परंपरागत सिरेमिकों की श्रेणी में पॉर्सिलेन, ईंटें, टाइल (tile), कांच और ताप-प्रतिरोधी सिरेमिक आते हैं। कुछ वर्षों पहले ही इन पदार्थों के मौलिक अभिलक्षणों को समझने में महत्त्वपूर्ण प्रगति हुई है और इसी के परिणामस्वरूप इन पदार्थों की एक नई पीढ़ी की उत्पत्ति हुई। अब सिरेमिक पद का अत्यधिक विस्तृत अर्थ में उपयोग होता है।

अधिकांश सिरेमिक पदार्थों का वर्गीकरण अनुप्रयोगों के आधार पर निम्नलिखित रूप में किया जाता है:

मृत्तिका उत्पाद (clay products): पॉर्सिलेन, मिट्टी के बर्तन, खाने के बर्तन, सैनेटिरी फिटिंग, भवनों की ईंटें, टाइल और सीवर पाइप।

कांच सिरेमिक (glass ceramics) : रसोईघर के बर्तन।

दुर्गलनीय पदार्थ (refractory materials) : दुर्गलनीय ईंटें जिनका भट्टी की दीवार (lining) बनाने में उपयोग होता है।

अपघर्षी सिरेमिक (abrasive ceramics) : काटने और घिसाई के औज़ार (सिलिकन और टंगस्टेन कार्बाइड सुपरिचित उदाहरण हैं)।

हाल ही में यह पाया गया कि सिरेमिकों का एक वर्ग उच्च क्रांतिक ताप अतिचालक होता है। ऐसा एक पदार्थ इट्रियम बेरियम कॉपर ऑक्साइड है जिसका क्रांतिक ताप लगभग 92K है। नए अतिचालक सिरेमिकों जिनका इससे भी अधिक क्रांतिक ताप होता है, बनाए गए हैं और आगे भी विकसित किए जा रहे हैं। ऐसे कई पदार्थ और उनके क्रांतिक ताप नीचे सूचीबद्ध किए गए हैं। इन पदार्थों की तकनीकी क्षमता अत्यधिक आशाजनक है क्योंकि उनके क्रांतिक ताप 77 K से अधिक होते हैं।

अतिचालक सिरेमिक पदार्थ और उनके क्रांतिक ताप

पदार्थ	पदार्थ में उपस्थित तत्व	क्रांतिक ताप/K
$YBa_2Cu_3O_7$	Y, Ba, Cu, O	92
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	Bi, Sr, Ca, Cu, O	110
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	Tl, Ba, Ca, Cu, O	125
$HgBa_2Ca_2Cu_2O_8$	Hg, Ba, Ca, Cu, O	153

अतिचालक पदार्थों के अनेकों अनुप्रयोग हैं। इनमें से कुछ इस प्रकार हैं:

(i) विद्युत्-शक्ति संचरण में

(ii) उच्च-ऊर्जा कण त्वरित्रों के चुंबक में

(iii) उच्च गति से और कंप्यूटर के संकेत संचरण में

(iv) उच्च गति चुंबकतः आकाशगामिता रेलगाड़ियों में (ऐसी रेलगाड़ियाँ जो हवा में बिना पटरी के द्वारा गति कर सकती हैं)।

18.7.3 सूक्ष्ममिश्रातु (Microalloys)

हम अपने अनुभव के आधार पर यह जानते हैं कि आभूषण बनाने के लिए परंपरागत रूप से 24 कैरट सोने का उपयोग नहीं किया जाता क्योंकि यह रोजमर्रा की टूट-फूट के लिए टिकाऊ नहीं होता। इस समस्या के समाधान के लिए, हाल ही में अनेक प्रकार के सूक्ष्ममिश्रातु उच्च कैरट वाले सोने को बाज़ार में लाया जा रहा है जिसमें सोने की मात्रा 99.55 प्रतिशत या इससे भी अधिक होती है। इन सूक्ष्ममिश्रातुओं की बेहतर दृढ़ता और सामर्थ्य होती है। इसके कारण आभूषण बनाने वाले व्यापार में 24 कैरट सोने का प्रमाण-चिह्न प्रयोग करते हैं और साथ ही उसके दिन-प्रतिदिन के उपयोग में टिकाऊपन और चमक को बनाए रखना संभव हुआ है। कुछ प्रकार के मिश्रातु सोने के भौतिक गुणधर्म प्लेटिनम से काफी मिलते-जुलते हैं।

इस्पात और इस्पात मिश्रातु हमारे सुपरिचित पदार्थ हैं। आजकल सूक्ष्ममिश्रातु इस्पात ने शोधकर्ताओं का ध्यान आकर्षित किया है। सूक्ष्ममिश्रातु इस्पातों में प्रबलता, दृढ़ता, रचनात्मकता (formability) और वेल्डनीयता (weldability) का अति उत्तम संयोजन होता है। आम सूक्ष्ममिश्रातु इस्पात में नायोबियम, टाइटेनियम और वैनेडियम उपस्थित होते हैं। कुछ सूक्ष्ममिश्रातुओं ने विकृति के प्रति उत्तम प्रतिरोध प्रदर्शित किया है। ये पदार्थ अत्यधिक भार रखने पर भी अपना आकार बनाए रखते हैं।

18.8 रॉकेट नोदक (Rocket Propellants)

रॉकेटों का विचार नया नहीं है। उदाहरण के लिए, सन् 1812 में अंग्रेजों ने युद्ध में अमरीका के विरूद्ध कुछ सफलता के साथ रॉकेटों का प्रयोग किया। आधुनिक रॉकेट विज्ञान की उत्पत्ति 19 वीं शताब्दी के अंत में हुई। रूस के के. ई. सिओलकोवस्की (K.E. Tsiolkovski), अमरीका के आर.एच. गुडार्ड (R.H. Goddard) और जर्मनी के एच. ओबर्थ (H. Oberth) इस कार्य में अग्रणी थे। सन् 1920 और 1930 के मध्य गुडार्ड के कार्य ने सिद्धांततः और प्रायोगिक रूप से यह स्थापित किया कि द्रव नोदित रॉकेटों का उपयोग व्यावहारिक है। स्वतंत्रता के बाद भारत ने भी अंतरिक्ष शोध कार्यक्रम में सराहनीय प्रगति की है।

हम भारत के प्रथम उपग्रह प्रमोचन वाहन (satellite vehicle, SLV-3) के सफल प्रक्षेपण के बारे में भी जानते हैं जिसने भारत के अंतरिक्ष युग में प्रवेश की आधारशिला रखी।

रॉकेट मोटरों का उपयोग अंतरिक्ष वाहनों और आक्रामक हथियारों जैसे प्रक्षेपास्त्रों (missiles), दोनों में होता है। अधिकांश अंतरिक्ष वाहनों के नोदक निकाय में रॉकेट इंजिन होता है जो रासायनिक नोदक से शक्ति प्राप्त करता है। नोदक में एक उपचायक तथा एक ईंधन का मिश्रण होता है जिसे प्रज्ज्वलित करने पर दहन होता है तथा बहुत अधिक मात्रा में गर्म गैसें मुक्त होती हैं। इन

गैसों के रॉकेट मोटर की नोज़ल से प्रवाहित होने के कारण रॉकेट को ऊपर की ओर गति प्रदान करने के लिए आवश्यक प्रणोद (thrust) प्राप्त होता है।

यह प्रभाव ठीक एक पूर्णरूपेण भरे गुब्बारे के उड़ने के समान है जिसकी संकरी गर्दन से वायु को निकलने दिया गया हो। रॉकेट नोदक का कार्य मोटर कार में पेट्रोल के समान है सिवाय इसके कि मोटर कार में ईंधन के जलने के लिए आवश्यक ऑक्सीजन वायुमंडलीय हवा से ली जाती है।

नोदकों को उनकी भौतिक अवस्था के आधार पर निम्नलिखित प्रकारों में वर्गीकृत किया जाता है :

(क) ठोस नोदक; (ख) द्रव नोदक; और (ग) संकर नोदक

सबसे अधिक और विस्तृत रूप से प्रयुक्त ठोस नोदक एक **संयुक्त नोदक** होता है जो पॉलियूरिथेन अथवा पॉलिब्यूटाडाइन जैसे ईंधन और अमोनियम परक्लोरेट ऑक्सीकारक तथा नोदक की कार्यक्षमता को रूपांतरित करने के लिए कुछ योज्य (विशेषतः महीन चूर्ण के रूप में कोई धातु जैसे ऐलूमिनियम अथवा मैग्नीशियम) के बहुलकी बंधक का मिश्रण होता है। एक अन्य प्रकार के ठोस नोदक को **द्विईंधनी प्रणोदक** (double base propellant) कहा जाता है जिसमें मुख्यतः नाइट्रोग्लिसरीन और नाइट्रोसेलुलोस होते हैं। नाइट्रोसेलुलोस जेली, नाइट्रोग्लिसरीन में एक ठोस संहति के रूप में जम जाता है। एक बार प्रज्ज्वलित होने के पश्चात् ठोस नोदक एक पूर्व-निर्धारित दर के साथ जलते हैं और इनमें आरंभ करने एवं रोकने की क्षमता नहीं होती है।

द्रव नोदकों में, द्रव ऑक्सीजन, नाइट्रोजन टेट्रॉक्साइड (N_2O_4) अथवा नाइट्रिक अम्ल जैसे ऑक्सीकारक तथा किरोसिन, ऐल्कोहॉल, हाइड्रैज़ीन अथवा द्रव हाइड्रोजन जैसे ईंधन का मिश्रण होता है। ये द्विद्रव नोदक ठोस नोदकों की अपेक्षा अधिक प्रणोद उत्पन्न करते हैं तथा इस प्रणोद को, नोदक के प्रवाह को चालू रखकर अथवा रोककर, नियंत्रित किया जा सकता है।

एकलनोदक वह द्रव होते हैं जिनमें एक ही रासायनिक यौगिक अपघटन अथवा प्रज्ज्वलन द्वारा गरम गैसें देता है। हाइड्रैज़ीन, मेथिलनाइट्रेट, नाइट्रोमेथैन और हाइड्रोजन परऑक्साइड इसके उदाहरण हैं। हाइड्रैज़ीन के अलावा, ऊपर दिए गए दूसरे यौगिकों में ऑक्सीकारक तथा ईंधन तत्व दोनों एक ही अणु में उपस्थित होते हैं। *द्रव नोदक निकायों को प्रायः संग्रह किए जा सकने वाले (storable) अथवा निम्नतापी (cryogenic) में वर्गीकृत किया जा सकता है। निम्नतापी निकाय सामान्यतया उच्च निष्पादन दर्शाते हैं।*

रॉकेट नोदक के निष्पादन का मुख्य आधार (criterion) उसका विशिष्ट आवेग (specific impulse) है जिसे द्रव्यमान नोदक की गतिज ऊर्जा उत्पन्न करने की क्षमता मानी जाती है। विशिष्ट आवेग (I_s) का मूल समीकरण इस प्रकार है:

$$I_s = \frac{1}{g}\sqrt{\left(\frac{2\gamma}{\gamma-1}\right)\left(\frac{R T_c}{M}\right)\left(1-\left(\frac{p_e}{p_c}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right)}$$

जहाँ γ = स्थिर दाब पर विशिष्ट ऊष्मा और स्थिर आयतन का अनुपात है।

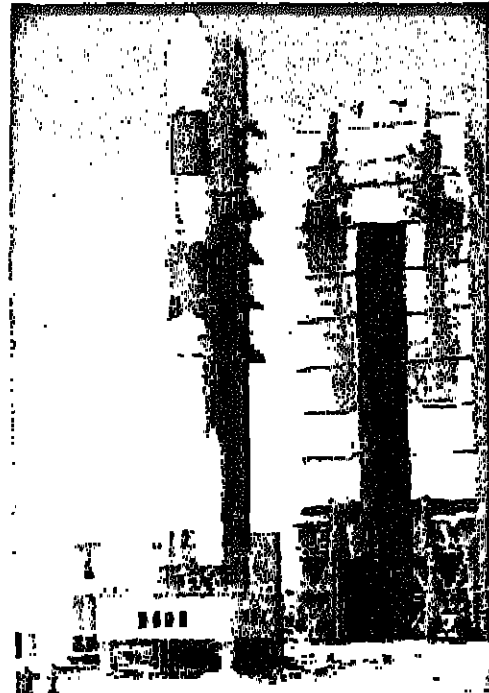
R = ठोस नियतांक है।

T_c = दहन कक्ष का ताप है।

M = निष्कासित उत्पादों का औसत आण्विक द्रव्यमान है।

p_e = बाहरी दाब है।

p_c = कक्ष का दाब है।

इस समीकरण को ध्यान से देखने पर पता चलता है कि उच्च विशिष्ट आवेग के लिए अनुकूल परिस्थितियाँ इस प्रकार हैं : कक्ष का उच्च ताप और दाब, निस्कासित उत्पादों का कम आण्विक द्रव्यमान और कम बाहरी दाब। कक्ष का ताप और दाब जितना अधिक किया जा सकेगा, नोज़ से निकलने वाली गैसों की गतिज ऊर्जा उतनी ही अधिक होगी।

ध्रुवीय उपग्रह प्रमोचन वाहन

संकर रॉकेट नोदक (hybrid rocket propellant) का प्रयोग भी संभव है जिसमें प्रायः एक ठोस ईंधन और एक द्रव ऑक्सीकारक (जैसे द्रव N_2O_4 और ऐक्रिलिक रबर) होते हैं। हमारे देश में इंडियन स्पेस रिसर्च आर्गेनाइसेशन (Indian Space Research Organisation, ISRO) की रुचि दो वर्गों के उपग्रहों– सुदूर सुग्राही (remote sensing) उपग्रह और संचार (communication) उपग्रह – के प्रक्षेपण और उपयोगिता में रही है। पोलर सेटेलाइट लाँच वेहिकल (Polar Satellite Launch Vehicle, PSLV) एक सुदूर सुग्राही उपग्रह है। आप यह जानने में रुचि रखते होंगे कि भारत ने विभिन्न रॉकेट नोदकों के उपयोग द्वारा अनेक अंतरिक्ष वाहनों का प्रक्षेपण किया है। भारत द्वारा 12 सितंबर 2002 को PSLV-C4 वाहन छोड़ा गया जिसका नाम मेटसेट मिशन (Metset Mission) है। यह चार चरणों वाला वाहन है। इसके पहले चरण में विश्व के सबसे बड़े ठोस नोदक बूस्टर का उपयोग किया गया है जिसमें 138 टन हाइड्रॉक्सिल अंतस्थ पॉलिब्यूटाडाइन (hydroxyl terminated Polybutadiene, HTPB) पर आधारित नोदक ले जाया गया। दूसरे चरण में भारत में ही बने विकास (VIKAS) इंजिन का प्रयोग किया गया है और इसमें असममित डाइमेथिलहाइड्रैज़ीन (unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH) ईंधन और नाइट्रोजन टेट्रॉक्साइड (N_2SO_4) ऑक्सीकारक वाले 40 टन द्रव नोदक का प्रयोग किया गया। तीसरे चरण में फिर HTPB आधारित ठोस नोदक के 7.6 टन का उपयोग किया गया। PSLV-C4 के चौथे और अंतिम चरण में द्रव नोदक वाले द्वि-इंजिन विंयास का उपयोग किया गया। प्रत्येक इंजिन में मोनोमेथिलहाइड्रैज़ीन ईंधन और नाइट्रोजन के मिश्रित ऑक्साइड ऑक्सीकारक के 2.5 टन का उपयोग किया गया।

सारांश

रसायन विज्ञान आवश्यक रूप से मानवता की बेहतरी के लिए पदार्थों तथा उनके नए आविष्कारों का अध्ययन है। औषधियाँ ऐसी रासायनिक कर्मक हैं जो मानव उपोपचय को प्रभावित करती हैं और बीमारियों का उपचार करती हैं। औषध-रसायन में प्रतिजीवाणुओं की रोकथाम और उनका नाश, विभिन्न संक्रामक रोगों से शरीर की सुरक्षा, मानसिक तनाव से मुक्ति आदि सम्मिलित हैं। विशेष उद्देश्य के अनुसार, पीड़ाहारी, प्रतिजैविक, पूतिरोधी, रोगाणुनाशी, प्रतिअम्ल और प्रशांतक आदि औषधियाँ प्रयोग की जाती हैं। हाल ही में, जनसंख्या वृद्धि के विस्फोट को नियंत्रित करने के लिए, प्रतिजनन क्षमता औषधियाँ भी हमारे जीवन का अभिन्न अंग बन गईं हैं। इन सभी औषधियों के उपयोग में सुरक्षा का सिद्धांत सर्वोपरि है।

रंगने की प्रक्रिया में कपड़े पर सही और पक्का रंग करना सम्मिलित है। इस उद्देश्य के लिए, अम्ल रंजकों, क्षारीय रंजकों, ऐजो रंजकों, परिक्षिप्त रंजकों, तंतु अभिक्रियाशील रंजकों, वैट रंजकों और रंगबंधक रंजकों का उपयोग किया जाता है। प्रयोग किए जाने वाले रंजक का प्रकार रंग किए जाने वाले कपड़े की प्रकृति पर निर्भर करता है। प्रसाधनों का उपयोग शरीर को संवारने के लिए किया जाता है। जहाँ चेहरे पर लगाई जाने वाली क्रीम चेहरे को तैलीय और चिकना रखती है, वहाँ इत्रों का उपयोग लुभावनी महक देने के लिए किया जाता है। पसीने के बाद जीवाणु अपघटन द्वारा उत्पन्न गंध को रोकने के लिए टैल्कम पाउडर और गंधहारकों का उपयोग किया जाता है।

कार्बन रेशे, जो कि कार्बन का रूप हैं, का उपयोग मिश्रों को बनाने में किया जाता है जो खेल के सामान और अंतरिक्ष यानों के कुछ भाग बनाने के लिए उपयोगी होते हैं। प्राचीन काल से ही मानव को सिरेमिकों के बारे में ज्ञान था और आजकल नए सिरेमिकों का आविष्कार किया जा रहा है। अतिचालक सिरेमिको जो कि कुछ धातुओं और ऑक्सीजन से बने यौगिक होते हैं, ने वैज्ञानिकों का ध्यान आकर्षित करना प्रारंभ कर दिया है। पदार्थ विज्ञान में सूक्ष्म-मिश्रातु एक नए प्रकार के यौगिक हैं और अब कुछ धात्विक पदार्थों में कुछ विशिष्ट धातुओं की केवल अल्प मात्रा मिलाकर ऐसे पदार्थ प्राप्त करना संभव है जिनकी तनन-सामर्थ्य मिश्रातुओं के समान होती है।

खाद्य योजक जैसे कि परिरक्षक, मधुरक, प्रतिऑक्सीकारक और खाद्य रंजक खाने को आकर्षक बनाने के लिए मिलाए जाते हैं। प्रतिऑक्सीकारक खाद्य पदार्थों पर समय के प्रभाव को रोकते हैं और उन्हें नष्ट होने से बचाते हैं। इस कार्य के लिए प्रयुक्त दो अत्यधिक उपयोगी प्रतिऑक्सीकारक ब्यूटिलित हाइड्रॉक्सी टॉलूईन (BHT) और ब्यूटिलित हाइड्रॉक्सी ऐनिसॉल (BHA) हैं। सैकरीन एक बहुत उपयोगी मधुरक है जो खाद्य योजक के रूप में उपयोग होता हैं। परिरक्षक प्रतिजीवाणुओं की वृद्धि द्वारा खाद्य पदार्थों को नष्ट होने से रोकते हैं। कुछ कार्बनिक अम्ल व्युत्पन्न महत्त्वपूर्ण परिरक्षक हैं जिनमें सोडियम बेंजोऐट आमतौर पर प्रयुक्त होता है। खाद्य पदार्थों को दिखने में आकर्षक बनाने के लिए खाद्य रंजकों को मिलाया जाता है, परंतु यह विशेष रूप से ध्यान रखना चाहिए कि मिलाए गए पदार्थ स्वास्थ्य के लिए सुरक्षित हों।

अपमार्जक आजकल बहुत प्रचलित हैं और उन्हें साबुन की अपेक्षा अधिक वरीयता दी जाती है क्योंकि वे कठोर जल में भी कार्य करते हैं। अपमार्जकों को मुख्यतः तीन वर्गों में बाँटा जा सकता है – ऋणायनी, धनायनी और अनायनिक, और प्रत्येक वर्ग के विशिष्ट उपयोग होते हैं। सीधी शृंखला वाले हाइड्रोकार्बनों के अपमार्जकों को शाखित शृंखला वाले हाइड्रोकार्बनों की अपेक्षा वरीयता दी जाती हैं क्योंकि शाखित-शृंखल हाइड्रोकार्बन जैव-अनिम्नीकरणीय होते हैं और परिणामस्वरूप वातावरण को प्रदूषित करते हैं।

फीरोमोन–सैक्स-आकर्षी कीटनाशकों के प्रयोग से उत्पन्न समस्याओं से निबटने के उद्देश्य से प्रयोग किए जाते हैं। फीरोमोन अति विशिष्ट आकर्षण वाले होते हैं और उनके कार्य की यही विशिष्टता उन्हें कीटों के नियंत्रण के लिए सुरक्षित अभिकर्मक बनाती है।

रॉकेट मोटरों का उपयोग अंतरिक्ष वाहनों और प्रक्षेपण अस्त्रों (प्रक्षेपास्त्रों) में किया जाता है। यहाँ रॉकेट इंजिन को रासायनिक नोदकों द्वारा ऊर्जा प्रदान की जाती है। नोदकों को तीन समूहों में बाँटा जा सकता है : ठोस नोदक, द्रव नोदक और संकर नोदक। निम्नतापी द्रव नोदक निकाय अधिक प्रणोद देकर उच्च निष्पादन प्रदर्शित करते हैं।

अभ्यास

18.1 पूतिरोधियों को रोगाणुनाशिओं से किस प्रकार विभेदित किया जाता है? इनमें प्रत्येक के दो उदाहरण दीजिए।

18.2 प्रतिजैविक पदार्थ क्या होता है? सबसे पहले जिस प्रतिजैविक की खोज़ हुई, उसका नाम दीजिए।

18.3 प्रतिजैविकों के दो मुख्य वर्ग बताइए और प्रत्येक वर्ग का एक उदाहरण दीजिए।

18.4 प्रतिअम्ल क्या होते हैं? ऐसे कुछ यौगिकों के नाम बताइए जो प्रतिअम्लों की तरह प्रयुक्त होते हैं।

18.5 निम्नलिखित का उचित उदाहरण के साथ वर्णन कीजिए:
(क) प्रशांतक (ख) प्रतिजननक्षमता औषधियाँ (ग) प्रतिहिस्टामिन

18.6 रंजकों के अनुप्रयोग पर आधारित वर्गीकरण के बारे में बताइए।

18.7 निम्नलिखित का एक उदाहरण दीजिए:
(क) ट्राइफ़ेनिलमैथैन रंजक (ख) ऐज़ो रंजक (ग) ऐन्थ्राक्विनोन रंजक

18.8 रंगबंधक़ रंजक क्या होता है? इसे कपड़ों पर किस प्रकार उपयोग किया जाता है?

18.9 अम्ल रंजकों और क्षारीय रंजकों में मुख्य अंतर बताइए।

18.10 टैल्कम पाउडर के आवश्यक घटक क्या हैं? टैल्कम पाउडर में बोरिक अम्ल की क्या भूमिका है?

18.11 गंधहारक क्या होते हैं? प्रसाधनों में उनकी क्या विशिष्ट भूमिका है?

18.12 इत्रों के आवश्यक घटक कौन-से हैं? इत्र का कार्य क्रीम से किस प्रकार भिन्न है?

18.13 कार्बन रेशे क्या होते हैं? उन्हें किस प्रकार बनाया जाता है? कार्बन रेशों के दो मुख्य उपयोग बताइए।

18.14 विभिन्न सिरेमिकों की सूची बनाइए।

18.15 अतिचालक सिरेमिक क्या होते हैं? अतिचालक सिरेमिकों के कुछ उपयोग लिखिए।

18.16 सूक्ष्ममिश्रातुओं पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

18.17 निम्नलिखित का उचित उदाहरणों के साथ वर्णन कीजिए:

(क) परिरक्षक (ख) कृत्रिम मधुरक

(ग) प्रतिऑक्सीकारक (घ) खाद्य रंजक

18.18 अपमार्जक क्या होते हैं? उनका वर्गीकरण किस प्रकार किया जाता है ? साबुनों की अपेक्षा अपमार्जकों को वरीयता क्यों दी जाती है?

18.19 जैव-निम्नीकरणीय (biodegradable) और जैव-अनिम्नीकरणीय (nonbiodegradable) अपमार्जक क्या होते हैं? जैव-अनिम्नीकरणीय अपमार्जक के उपयोग के क्या परिणाम हो सकते हैं?

18.20 फीरोमोन क्या होते हैं? फीरोमोनों को कार्य विशिष्ट अभिकर्मक क्यों कहते हैं?

18.21 नोदक क्या होता है? विभिन्न रॉकेट नोदकों को किस प्रकार वर्गीकृत किया जा सकता है?

18.22 *PSLV-C4 रॉकेट के लिए किन नोदकों का उपयोग किया गया?*

18.23 निम्नलिखित का उदाहरण सहित वर्णन कीजिए:

(क) द्विईंधनी नोदक (ग) द्वि-द्रव नोदक

(ग) एकल नोदक (घ) संकर नोदक

18.24 रॉकेट नोदकों के संदर्भ में रेडॉक्स परिघटना की भूमिका का वर्णन कीजिए।

परिशिष्ट

कुछ चुने हुए प्रश्नों के उत्तर

एकक 11

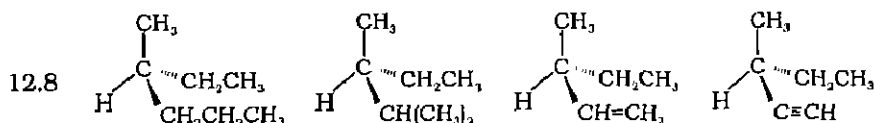
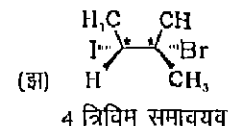
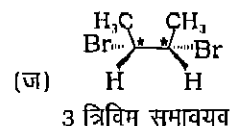
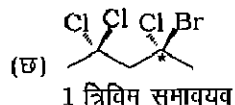
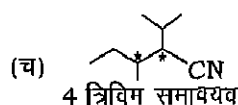
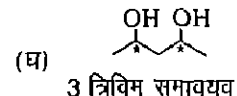
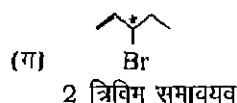
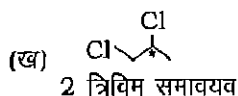
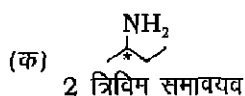
11.5 6 α और 4 β
11.9 5.6 MeV
11.10 1.236×10^{13} J mol^{-1}
11.11 5×10^{8} वर्ष
11.12 2.3×10^{12} J
11.14 4252 वर्ष
11.22 1.82×10^{-6}g
11.24 आयु 1821 वर्ष; 15.5 काउंट प्रति मिनट

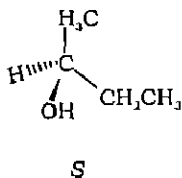
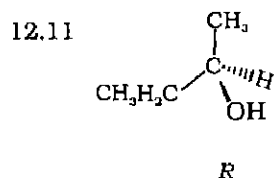
एकक 12

12.3 एक ही यौगिक : (क), (ग) एवं (छ)
ज्यामितीय समावयव : (ख)
रचनात्मक समावयव : (घ), (च)

12.6 α_{obs} दुगुना हो जाएगा। नहीं, विशिष्ट घूर्णन परिवर्तित नहीं होगा।

12.7 * किरेल केंद्र दर्शाता है

12.8 CH_3, H, C, CH_2CH_3, $CH_2CH_2CH_3$; CH_3, H, C, CH_2CH_3, $CH(CH_3)_2$; CH_3, H, C, CH_2CH_3, $CH{=}CH_2$; CH_3, H, C, CH_2CH_3, $C{\equiv}CH$

12.10 (क) और (ख) *R* विन्यासी हैं; (ग) *S* विन्यासी है

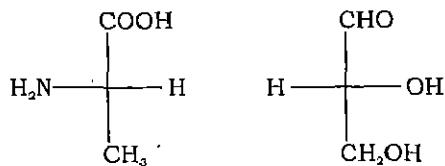
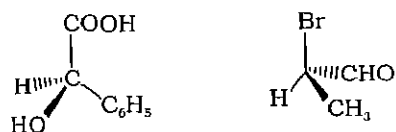
12.11 CH_3, CH_3H_2C, C, H, OH — *R* ; H_3C, H, C, OH, CH_2CH_3 — *S*

12.12 (क) और (ग) : डाइस्टीरियोमर
(ख) और (घ) : एनैंटिओमर
(घ) समान
(छ) रचनात्मक समावयव

12.13 (क) और (ख) ध्रुवण घूर्णक (किरेल अणु)
(ग) ध्रुवण अघूर्णक (असममित केंद्र, अकिरेल)

12.15 (क) फिशर प्रक्षेप

COOH ; H_2N—C—H ; CH_3 CHO ; H—C—OH ; CH_2OH

(ख) वेज-डैश सूत्र

COOH ; H, C, C_6H_5, HO Br ; CHO ; H, CH_3

12.16 (क) और (ख) : यौगिकों में सममित केंद्र हैं ; अकिरेल
(ग) रेसिमिक मिश्रण

12.17 $CH_3CH_2CH(Br)CH{=}CH_2$, $BrCH_2CH(CH_3)CH{=}CH_2$

12.18 सत्य : ख, ग, च, झ
असत्य : क, घ, छ, ज

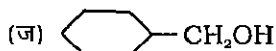
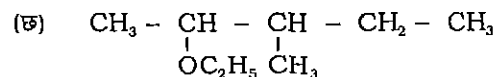
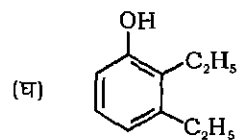
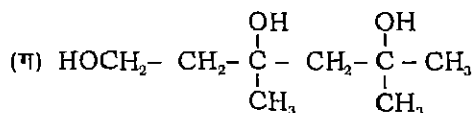
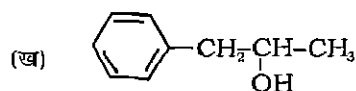
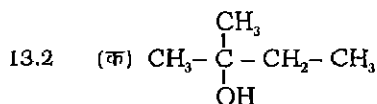
एकक 13

13.1 (क) 2,2,4 - ट्राईमेथिलपेंटेन-3-ऑल (ख) 5-एथिलहैप्टेन-2,4-डाइऑल
(ग) ब्यूटेन-2,3-डाइऑल (घ) प्रोपेन-1,2,3-ट्राइऑल
(च) 2-मेथिलफीनॉल (छ) 4-मेथिलफीनॉल
(ज) 2,5-डाइमेथिलफीनॉल (झ) 2, 6-डाइमेथिलफीनॉल
(ट) 1-मेथाक्सी-2-मेथिलप्रोपेन (ठ) एथाक्सीबेंजीन
(ड) 1-फीनाक्सीहेप्टेन (ढ) 2-एथाक्सीब्यूटेन

13.2 (क) $CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH_3$ (ख) $C_6H_5-CH_2-CH(OH)-CH_3$

(ग) $HOCH_2-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH_3$ (घ) OH, C_2H_5, C_2H_5 (बेंजीन वलय)

(च) $C_2H_5O-CH_2-CH_2-CH_3$ (छ) $CH_3-CH(OC_2H_5)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

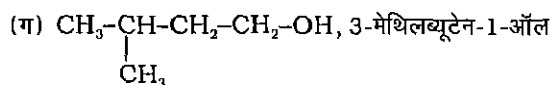
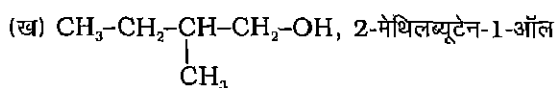
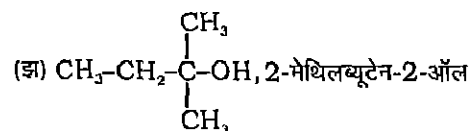
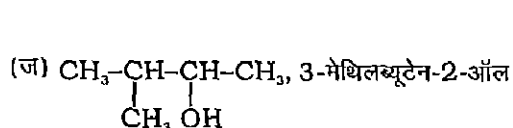
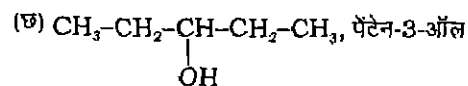
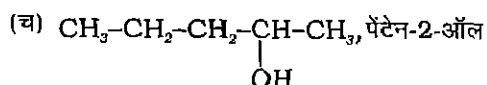
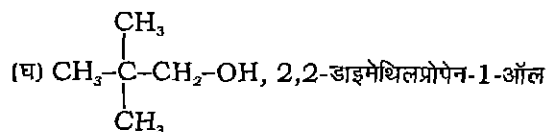
(ज) $C_6H_{11}-CH_2OH$

13.3 (क) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$. पेंटेन-1-ऑल
(ख) $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-OH$, 2-मेथिलब्यूटेन-1-ऑल
(ग) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-OH$, 3-मेथिलब्यूटेन-1-ऑल

(घ) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-OH$, 2,2-डाइमेथिलप्रोपेन-1-ऑल

(च) $CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$, पेंटेन-2-ऑल

(छ) $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3$, पेंटेन-3-ऑल

(ज) $CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-CH_3$, 3-मेथिलब्यूटेन-2-ऑल

(झ) $CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-OH$, 2-मेथिलब्यूटेन-2-ऑल

प्राथमिक एल्कोहॉल – (क), (ख), (ग) और (घ)
द्वितीयक एल्कोहॉल – (च), (छ) और (झ)
तृतीयक एल्कोहॉल – (ज)

13.4 प्रोपेनॉल में हाइड्रोजन आबंध

13.5 एल्कोहॉल और जल के अणुओं के मध्य हाइड्रोजन आबंध

13.9 *o*-नाइट्रोफीनॉल अंतराअणुक हाइड्रोजन आबंध के कारण भाप से वाष्पीकृत हो जाता है।

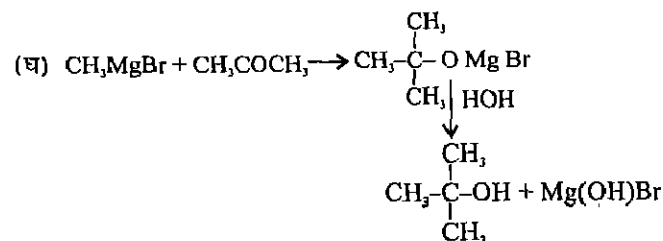
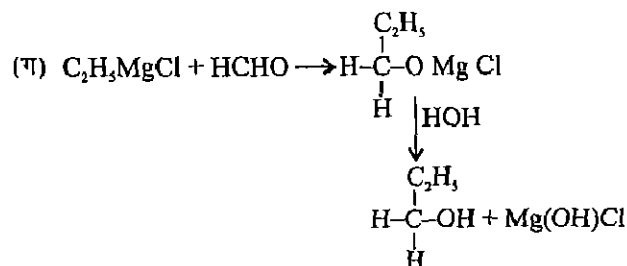
13.12 (क) सोडियम और (ख) सोडियम हाइड्रॉक्साइड से अभिक्रिया

13.13 नाइट्रो समूह के इलेक्ट्रॉन अपनयक (आकर्षी) प्रभाव और मेथाक्सी समूह के इलेक्ट्रॉन दाता प्रभाव के कारण

13.17 (क) प्रोपीन का जलयोजन

(ख) बेंजॉयल क्लोराइड में तनु NaOH प्रयुक्त कर -Cl की नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया द्वारा

(ग) $C_2H_5MgCl + HCHO \longrightarrow H-C(C_2H_5)(H)-OMgCl \xrightarrow{HOH} H-C(C_2H_5)(H)-OH + Mg(OH)Cl$

(घ) $CH_3MgBr + CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3-C(CH_3)_2-OMgBr \xrightarrow{HOH} CH_3-C(CH_3)_2-OH + Mg(OH)Br$

13.22 (क) 2-मेथिल-1-मेथाक्सीप्रोपेन

(ख) 2-क्लोरो-1-मेथाक्सीऐथेन

(ग) 4 - नाइट्रोऐनिसॉल

(घ) 1 - मेथाक्सीप्रोपेन

13.23 (क) $\underset{\text{1-ब्रोमोप्रोपेन}}{CH_3CH_2CH_2Br} + \underset{\text{सोडियम प्रोपक्साइड}}{CH_3CH_2CH_2ONa} \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3 + NaBr$

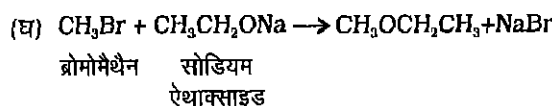
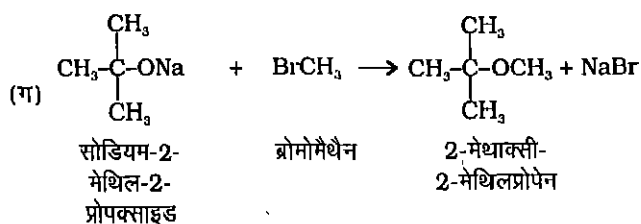
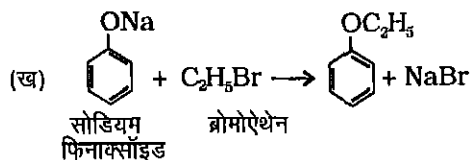
(ख) Sodium phenoxide (ONa on benzene ring) $+ C_2H_5Br \longrightarrow$ $C_6H_5OC_2H_5$ $+ NaBr$

सोडियम फिनाक्सॉइड, ब्रोमोऐथेन

(ग) $CH_3-C(CH_3)_2-ONa + BrCH_3 \longrightarrow CH_3-C(CH_3)_2-OCH_3 + NaBr$

सोडियम-2-मेथिल-2-प्रोपक्साइड, ब्रोमोमैथैन, 2-मेथाक्सी-2-मेथिलप्रोपेन

(घ) $CH_3Br + CH_3CH_2ONa \longrightarrow CH_3OCH_2CH_3 + NaBr$

ब्रोमोमैथैन, सोडियम ऐथाक्साइड

एकक 14

14.1 (क) 4-मेथिलपेंटनल (ख) ब्यूट-2-इनॅल (ग) 3,3,5-ट्राइमेथिल-हेक्सेन-2-ओन (घ) बेंजीन-1,4-डाइकार्बल्डिहाइड (च) 6-क्लोरो-4-एथिलहेक्सन-3-ओन (छ) पेंटेन-2, 4-डाइओन (ज) 3, 3-डाइमेथिलब्यूटेनोइक अम्ल (झ) 2, 3-डाइमेथिलब्यूटेनायल क्लोराइड (ट) बिस-(3-मेथिलब्यूटेनोइक) ऐनहाइड्रॉइड (ठ) आइसोप्रोपेल -3-फेनिल प्रोपानोऐट (ड) प्रोपिल-(3-ब्रोमोफेनिल) इथानोऐट (ढ) डाइमेथिलब्यूटेनडाइओऐट (त) 2-मेथिलप्रोपेनामाइड (थ) 3-ब्रोमो-*N*-मेथिलब्यूटेनामाइड

14.2 (क) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-C(=O)-H$

(ख) $H_3C-C_6H_4-C(=O)-H$

(ग) $CH_3-C(=O)-CH_2-CH(Cl)-CH_3$

(घ) $HO-C_6H_4-C(=O)-C_6H_4-OH$

(च) $O_2N-C_6H_4-C(=O)-CH_2CH_3$

(छ) $CH_3-C(=O)-CH=C(CH_3)-CH_3$

(ज) $CH_3-CH(C_6H_5)-CH(Br)-CH_2-C(=O)-OH$

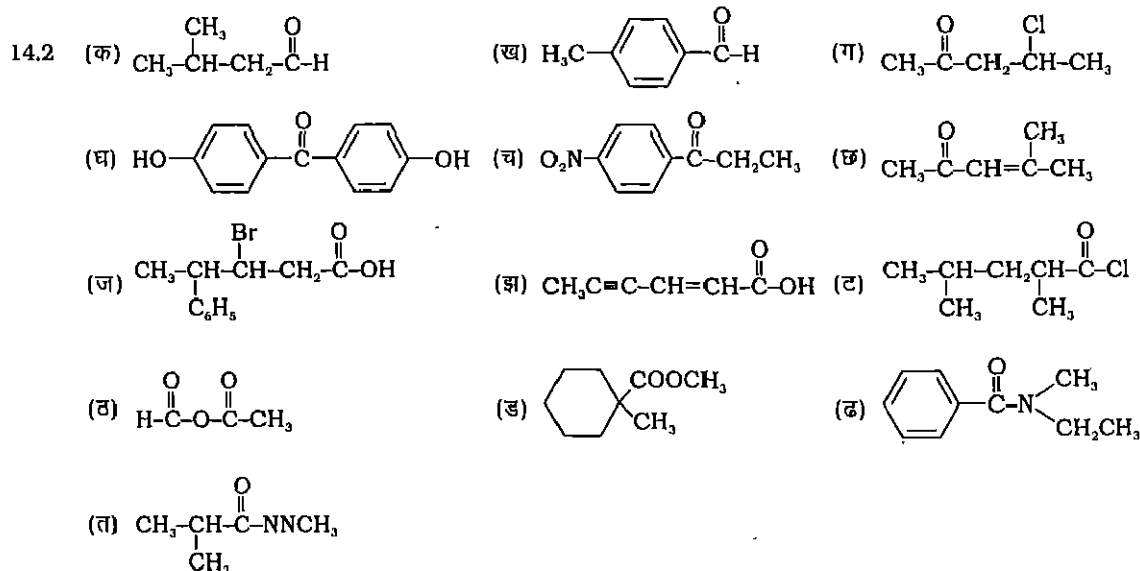
(झ) $CH_3C{\equiv}C-CH=CH-C(=O)-OH$

(ट) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2CH(CH_3)-C(=O)-Cl$

(ठ) $H-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$

(ड) cyclohexane ring with $COOCH_3$ and CH_3 on the same carbon

(ढ) $C_6H_5-C(=O)-N(CH_3)(CH_2CH_3)$

(त) $CH_3-CH(CH_3)-C(=O)-NNCH_3$

14.3 (ख), (च), (छ), (झ): एल्डोल संघनन; (क), (ग), (त) कैनिजारो अभिक्रिया; (घ), (ज) : कोई भी नहीं।

14.6 4-एथिलबेंजल्डिहाइड (संरचनाएँ स्वयं बनाइए)

14.7 (क) $CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_2CH_2CH_3$, ब्यूटिलब्यूटानोऐट

(ख) $(CH_3)_2CHCOOCH_2CH(CH_3)_2$, (2-मेथिलप्रोपिल)-2-मेथिलप्रोपानोऐट

14.9 (क) डाइ-*तृतीयक*-ब्यूटिल किटोन < मेथिल *तृतीयक* ब्यूटिल किटोन < ऐसिटोन < एसीटैल्डिहाइड

(ख) $(CH_3)_2CHCOOH < CH_3CH_2CH_2COOH < CH_3CH(Br)CH_2COOH < CH_3CH_2CH(Br)COOH$

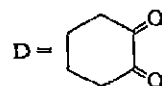
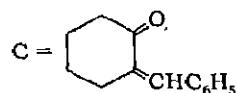
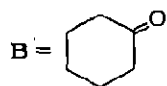
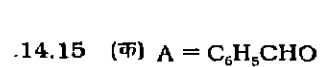
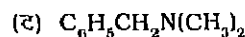
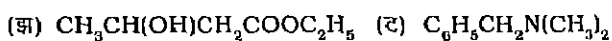
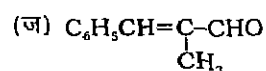
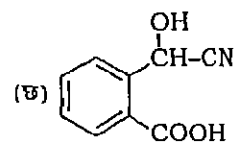
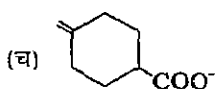
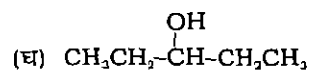
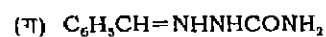
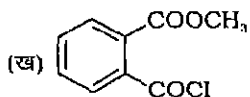
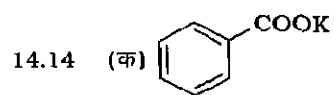
(ग) 4-मैथाक्सीबेंजोइक अम्ल < बेंजोइक अम्ल < 4-नाइट्रोबेंजोइक अम्ल < 3,4-डाइनाइट्रोबेंजोइक अम्ल

(घ) $CH_3CONH_2 < CH_3COOCH_3 < (CH_3CO)_2O < CH_3COCl$

14.14 (क) C_6H_5COOK (ख) $C_6H_4(COOCH_3)(COCl)$ (ग) $C_6H_5CH{=}NHNHCONH_2$

(घ) $CH_3CH_2-CH(OH)-CH_2CH_3$ (च) $CH_2{=}C_6H_9-COO^-$ (छ) $C_6H_4(CH(OH)-CN)(COOH)$

(ज) $C_6H_5CH{=}C(CH_3)-CHO$ (झ) $CH_3CH(OH)CH_2COOC_2H_5$ (ट) $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$

14.15 (क) $A = C_6H_5CHO$ B = साइक्लोहेक्सेनोन C = 2-बेन्ज़िलिडीन साइक्लोहेक्सेनोन ($=CHC_6H_5$) D = साइक्लोहेक्सेन-1,2-डाइओन

(ख) $E{=}C_6H_5COOC_6H_5$, $F{=}C_6H_5CH_2OH$, $G{=}C_6H_5OH$, $H{=}C_6H_5CHO$, $I{=}C_6H_5COONa$, $J{=}C_6H_5COCl$